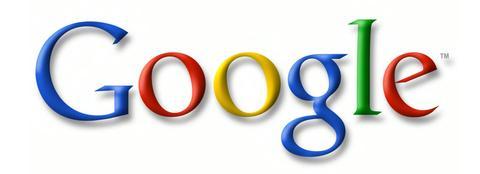


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

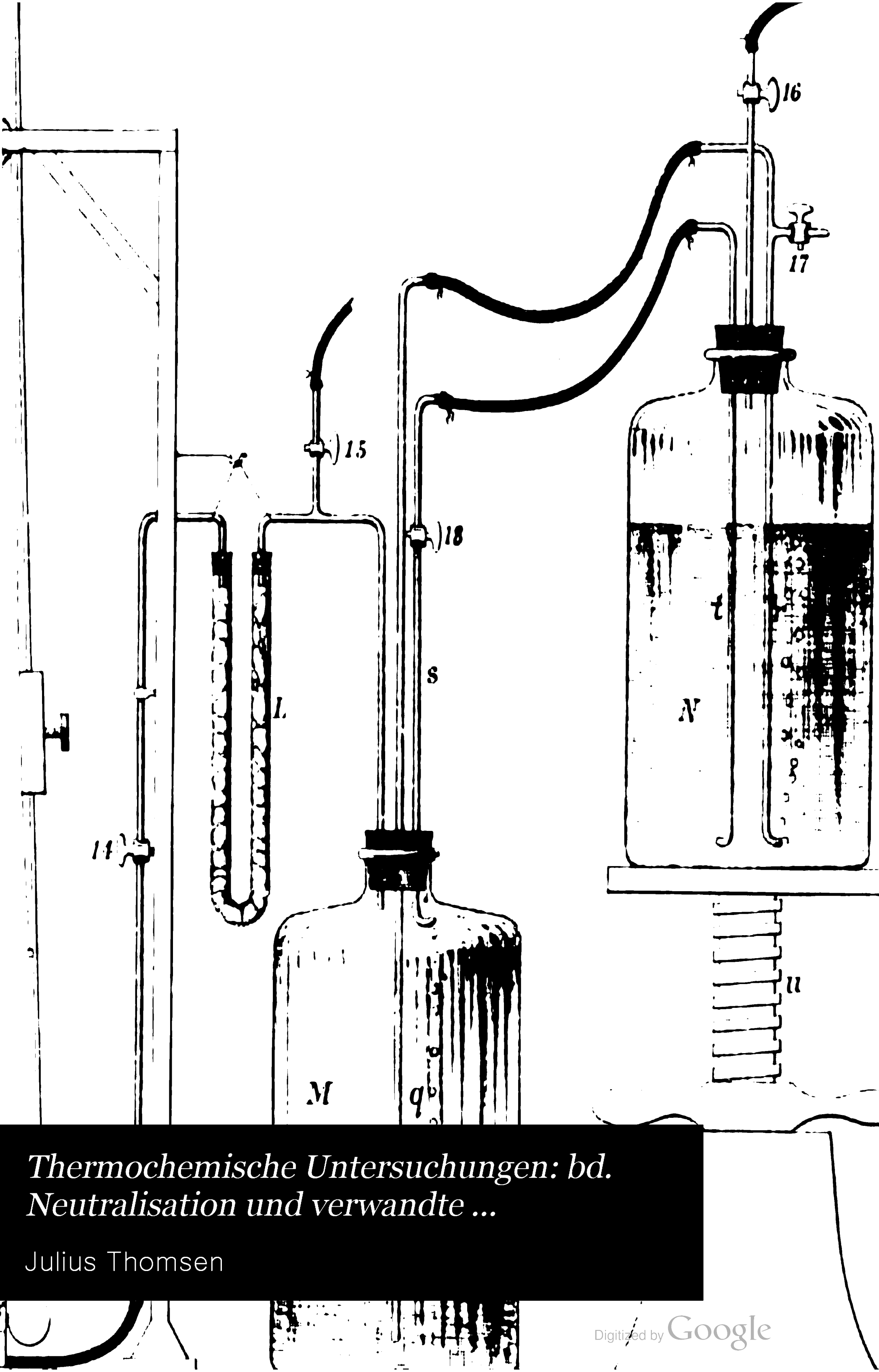
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

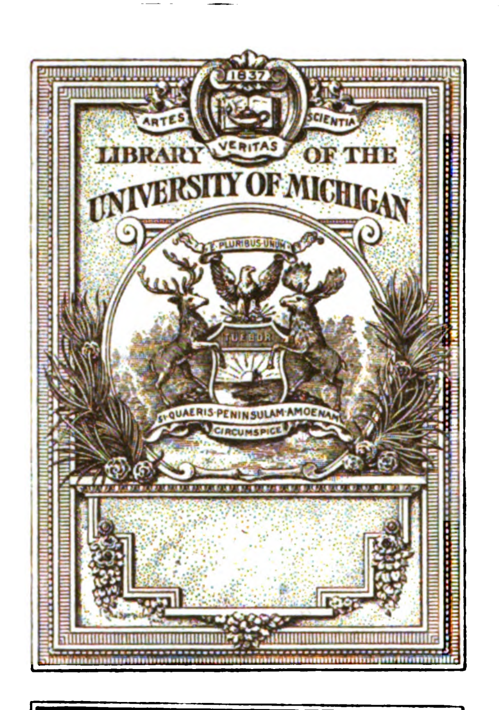
Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



Thermochemische Untersuchungen: bd. Neutralisation und verwandte ...

Julius Thomsen

Digitized by Google



THE GIFT OF
Mrs. O. C. Johnson



CHEM. LIB.
QD
511
.T481
cop. 2

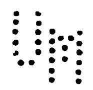
Digitized by Google

Digitized by Google

THERMOCHEMISCHE

UNTERSUCHUNGEN

VON



JULIUS THOMSEN,

DR. PHIL. ET MED.

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT ZU KOPENHAGEN.

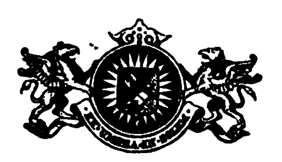
ERSTER BAND.

NEUTRALISATION

UND

VERWANDTE PHÄNOMENE.

MIT DREI TAFELN.



LEIPZIG,

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

1882.

Digitized by Google

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

03/4/47.9

Vorwort.

Seit vielen Jahren mit thermochemischen Arbeiten beschäftigt, habe ich die abgeschlossenen Abschnitte derselben, mit den nöthigen experimentellen Daten belegt, in einer langen Reihe von Abhandlungen, welche theils in den Annalen der Physik und Chemie, theils im Journal für praktische Chemie enthalten sind, nach und nach veröffentlicht.

Schon beim Beginn dieser Arbeiten war es meine Absicht, dieselben über das ganze Gebiet der Chemie auszudehnen, und dem damals zu Grunde gelegten Plane getreu untersuchte ich die ausgewählten typischen Reactionen gruppenweise in der vorher bestimmten Ordnung; nur selten und zwar, wenn Arbeiten anderer Forscher mich veranlassten, einige sporadische Untersuchungen zur Beseitigung von sich in die Wissenschaft einschleichenden Irrthümern durchzuführen, entfernte ich mich kurze Zeit von dem einmal gefassten Arbeitsplane. Deshalb konnten auch die verschiedenen Abschnitte meiner Untersuchungen in fast systematisch geordneter Reihenfolge in den genannten Zeitschriften erscheinen.

Die Benutzung des in diesen Abhandlungen enthaltenen umfangreichen Materials wird aber dadurch erschwert, dass theils die genannten Zeitschriften nicht überall zugänglich sind, theils die in den Jahresberichten oder ähnlichen periodischen Auszügen der Zeitschriften enthaltenen Mittheilungen des Hauptinhalts grösserer Abhandlungen oft so dürftig sind, dass sie fast unbrauchbar werden.

Von verschiedenen Seiten aufgefordert, entschloss ich mich deshalb eine selbständige Ausgabe meiner thermochemischen Untersuchungen herzustellen, und ich fühlte mich um so mehr eben jetzt dazu veranlasst, weil eine Veröffentlichung meiner in den letzten Jahren durchgeführten Untersuchungen über die organischen Verbindungen, deren Resultate noch nicht publicirt

299684

Digitized by Google

worden sind, einen gar zu beträchtlichen Platz in den Zeitschriften in Anspruch nehmen würden, wenn sie mit den nöthigen experimentellen Daten, ohne welche derartige Untersuchungen nur geringen Werth haben, erscheinen sollten.

Das vorliegende Werk wird nun die wichtigsten meiner Arbeiten auf dem Gebiete der Thermochemie enthalten; die Reihenfolge des Inhalts wird sich genau derjenigen anschliessen, welche ich in meinen Publicationen in den Zeitschriften innegehalten habe. So wird

der erste Band: die Neutralisation,
„ zweite „ : die Metalloide,
„ dritte „ : die Metalle,
„ vierte „ : die organischen Verbindungen

als Hauptgegenstand behandeln; aber jedem Bande werden gleichzeitig diejenigen meiner Untersuchungen eingereiht, welche mit dem Hauptgegenstand am nächsten verwandt sind.

Der erste Band enthält demnach meine Untersuchungen über die Neutralisation und die mit derselben verwandten Erscheinungen, wie die der einfachen, der doppelten und der partiellen Zersetzungen. Demselben habe ich meine Untersuchungen über die specifische Wärme wässriger Lösungen und über den Einfluss der Temperatur auf die chemische Wärmetönung als vorbereitende Untersuchungen vorangestellt. Der Inhalt der verschiedenen Abschnitte dieses Bandes ist wesentlich derselbe wie derjenige der entsprechenden Abhandlungen, nur habe ich dieselben an vielen Orten mit neuen Versuchen ergänzt, und einige vorher nicht gedruckte Arbeiten, wie diejenige über den Einfluss der Temperatur, hinzugefügt. Der erste Band umfasst gegen 1100 calorimetrische Versuche, und etwa 600 chemische Reactionen sind Gegenstand der Untersuchung. Die numerischen Resultate sind für jeden Hauptabschnitt tabellarisch zusammengestellt, um die Benutzung derselben zu erleichtern

Herrn Dr. F. Roth in Leipzig, der die mühevolle Durchsicht und Correctur des Werkes übernommen hat, sage ich hierdurch meinen herzlichen Dank.

Kopenhagen, März 1882.

Der Verfasser.

Digitized by Google

Inhalt

des ersten Bandes.

Digitized by Google

Untersuchungen über die Neutralisationsphänomene der Säuren.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Untersuchungen über die Neutralisationsphänomene der Basen.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Einleitung.

I.
Zweck der thermochemischen Untersuchungen.

Die Moleculartheorie bildet die Grundlage der theoretischen Chemie; ihr zufolge besteht die Materie aus Molecülen, und diese wiederum aus Atomen. Von der Gruppirung und der Bewegung der Molecüle ist der physikalische Zustand der Körper abhängig; aus der Art und Anzahl der Atome im Molecül, ihrer Gruppirung und relativen Bewegungen folgen die übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften derselben.

Jede Wirkung, welche eine Aenderung im inneren Bau der Molecüle hervorbringt, ist ein chemischer Process. Diese Aenderungen können verschiedener Art sein; entweder es erfolgt nur eine Umlagerung der Atome innerhalb des Molecüls, und es entsteht dann ein mit dem ursprünglichen isomerer oder metamerer Körper; oder das Molecül wird in mehrere Molecüle gespalten und der Process ist dann eine Dissociation oder eine einfache Zersetzung; oder auch es verbinden sich mehrere Molecüle mit einander zu einem Molecüle, welchen Process man eine Condensation und Addition nennt; oder endlich wirken Molecüle auf einander unter Austauschung von Atomen und Bildung von neuen Molecülen, das Phänomen der gegenseitigen Zersetzung, der häufigste Fall des chemischen Processes.

Aus der Constanz der Materie folgt, dass die Masse der bei dem chemischen Processe auf einander wirkenden Körper sich

Digitized by Google

nicht ändert und vollständig in den Produkten wieder nachzuweisen sein wird; diese Constanz bildet die Grundlage der quantitativen chemischen Untersuchungen über die Zusammensetzung der Körper.

Aus der Constanz der Energie folgt in gleicher Weise, dass keine Energie verloren geht oder neugebildet wird, und dass demnach die ganze in den reagirenden Körpern vorhandene Energie sich den Produkten der chemischen Reaction wieder anschliesst, wenn auch oft in anderer Art als vorher; es bildet die Constanz der Energie die Grundlage aller quantitativen thermochemischen Untersuchungen.

Die Energie eines Molecüls ist bei derselben Temperatur stets dieselbe; eine Vermehrung oder Verminderung der Energie der Molecüle ohne Aenderung des inneren Baues derselben zeigt sich als eine Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur des fraglichen Körpers.

Durch den chemischen Process wird der Bau des Molecüls geändert, die Atome werden in anderer Art gruppirt, es treten neue Beziehungen zwischen ihnen hervor, und die Energie des neuen Molecüls wird eine andere als diejenige des ursprünglichen. Am einfachsten ist der Fall, wo nur eine Aenderung in der Gruppirung und den Bewegungen der Atome desselben Molecüls stattfindet, d. h. wo eine isomere Verbindung gebildet wird; bei dieser Wirkung treten die Atome des Molecüls aus einer Gleichgewichtslage in eine andere über, und je nachdem der neuen Gleichgswichtslage eine grössere oder geringere Stabilität als der ursprünglichen entspricht, findet eine Entbindung oder eine Bindung von Energie statt, und die Temperatur des entsprechenden Körpers wird sich ändern; im ersteren Falle wird sie erhöht, im letzteren Falle erniedrigt. Der chemische Process, der Uebergang von dem einen zum anderen isomeren Zustande, ist demnach von einer Wärmeentwickelung oder einer Wärmebindung begleitet, je nachdem der Körper im neuen Zustande eine grössere oder geringere Befriedigung der Anziehungen der Atome erfahren hat.

In ähnlicher Art verhält es sich mit den übrigen chemischen Processen; wenn die Molecüle der durch den Process entstandenen Produkte eine geringere Summe von Energie als diejenige der ursprünglich reagirenden Körper bei derselben Temperatur enthalten, so ist der chemische Process von einer Wärmeentwickelung be-

Digitized by Google

gleitet, im entgegengesetzten Falle tritt eine Wärmeabsorption ein. Je grösser die Differenz ist, desto stärker wird auch die den Process begleitende Aenderung der Temperatur, so dass bei schnellem Verlauf des Processes eine Temperaturerhöhung bis zur Glühhitze eintreten kann, wodurch der chemische Process den Charakter eines Verbrennungsprocesses im engeren Sinne des Wortes annimmt.

Der Zweck der quantitativen, thermochemischen Untersuchungen ist nun in erster Linie eine Messung derjenigen Wärmemengen, welche bei chemischen Processen gebunden oder entbunden werden. Diese Werthe geben freilich keine direkte Kenntniss von der Grösse der Kräfte, welche beim chemischen Process wirken, denn theils sind dieselben nur ein Ausdruck für die Differenz zwischen der Energie der zersetzten und der gebildeten Molecüle, theils sind sie oft von anderen den chemischen Process begleitenden Wirkungen beeinflusst; aber sie bilden das Material für theoretische Untersuchungen; denn das höhere Ziel der Thermochemie ist die Feststellung der dynamischen Gesetze der chemischen Processe und die Gewinnung eines Einblicks in das geheimnissvolle Gebiet der Constitution der chemischen Verbindungen, d. h. der Molecüle.

Ein fast undurchdringlicher Schleier umhüllt noch bis jetzt den inneren Bau der Molecüle und die wahre Natur der Atome; höchstens kennen wir die relative Anzahl der verschiedenen Atome im Molecül, die relative Masse der Molecüle und der einzelnen Atome und das Vorhandensein bestimmter Atomgruppen (Radicale) im Molecül; aber über die Natur der Kräfte, welche im Molecül herrschen, Verbindungen bilden und zersetzen, wissen wir äusserst wenig.

Die Erfahrung lehrt, dass die verschiedenen Atome eine von ihrer Masse scheinbar unabhängige Wirkung auf einander ausüben, die bald als Anziehung, bald als Abstossung erscheint, und dass die Verbindungsfähigkeit der Atome eine bestimmte Grenze nicht überschreitet; doch fehlt für diese Hauptphänomene der Chemie bis jetzt noch eine genügende Erklärung.

Die chemischen Processe lassen sich demnach bis jetzt nicht einer mathematischen Behandlung in der ganzen Ausdehnung unterwerfen, wie z. B. die Phänomene der Physik und der

Digitized by Google

Astronomie; es fehlt die wichtigste Grundlage für die allgemeine mathematische Untersuchung derselben, d. h. die Kenntniss der Fundamentalgesetze für die Wirkungen der Atome. Aber die Chemie nähert sich doch mit jedem Decennium mehr und mehr den exacten Wissenschaften, und auf Grundlage der Erfahrung werden viele Gesetze von grösserer oder geringerer Tragweite schon jetzt entwickelt. Das äusserst umfangreiche Material der Chemie ordnet sich jetzt in grosse Gruppen, deren Glieder bezüglich der Bildung und Zerzetzung derselben gemeinschaftlichen Regeln resp. Gesetzen folgen, und deren Eigenschaften sich theilweise aus der Zusammensetzung ihrer Molecüle ableiten lassen.

Es unterliegt aber wohl keinem Zweifel, dass die gegenseitige Wirkung der Atome, ihre Anziehungen und ihr ungleich starkes Verbindungsvermögen, kurz dass die Affinität den allgemeinen Gesetzen der mechanisch dynamischen und statischen Erscheinungen folgt, und dass in der Chemie wie in der Mechanik das Recht des Stärkeren sich geltend macht. Auf dieser Annahme fussend lassen sich allgemeine dynamische und statische Gesetze für die Phänomene der Chemie entwickeln, obgleich die eigentliche Natur der Affinität noch völlig unbekannt ist.

II.

Formeln und Bezeichnungen der Thermochemie.

(Aus Pogg. Annal. 1853, Bd. 88, S. 351 ff.)

Die üblichen chemischen Reactionsformeln sind nur ein Ausdruck für die bei der Reaction wirkenden Molecüle und für die aus der Reaction hervorgehenden materiellen Produkte. Die Formel

$$Cl_2 + H_2 = 2\,Cl\,H$$

bezeichnet bekanntlich, dass ein Molecül Chlor und ein Molecül Wasserstoff bei der Reaction zwei Molecüle Chlorwasserstoff bilden. Die Formel gibt aber nur ein unvollständiges Bild des chemischen Processes; denn bei der Reaction des Chlors auf Wasserstoff wird zwar Chlorwasserstoff gebildet, aber es findet gleichzeitig eine starke Wärmeentwickelung statt, die ebenfalls ein Resultat

Digitized by Google

des chemischen Processes ist und der durch die Umlagerung der Atome entbundenen Energie entspricht. Bezeichnet man die durch den Process entbundene Energie durch

$$(Cl^2, H^2)$$

dann wird die vollständige Formel für die Bildung des Chlorwasserstoffes aus seinen Elementen:

$$Cl^2 + H^2 = 2\,ClH + (Cl^2, H^2),$$

und für die Zersetzung des Chlorwasserstoffes in Chlor und Wasserstoff

$$2\,ClH = Cl^2 + H^2 - (Cl^2, H^2).$$

Die letzte Formel zeigt dann, dass die Zersetzungen von 2 Mol. Chlorwasserstoff in 1 Mol. Chlor und 1 Mol. Wasserstoff nur möglich ist, wenn Energie, z. B. eine bestimmte Wärmemenge, hinzugefügt wird, welche derjenigen gleich ist, die bei der Bildung des Chlorwasserstoffes aus seinen Elementen entbunden wird. Während die Bildung des Chlorwasserstoffes von einer Wärmeentwickelung begleitet ist, würde bei der Zersetzung desselben eine Wärmeabsorption eintreten, wenn eine solche Zersetzung ohne fremden Einfluss möglich wäre.

Schon seit 30 Jahren benutze ich das Wort „Wärmetönung" sowohl für Wärmeentwickelung, wie für Wärmeabsorption; erstere wird demnach eine positive, letztere eine negative Wärmetönung darstellen.

Um die Wärmetönung zu bezeichnen, welche bei der Bildung der Verbindung $X_a Y_b Z_c$ aus ihren Bestandtheilen X_a, Y_b und Z_c eintritt, benutze ich allgemein die Formel:

$$r = (X^a, Y^b, Z^c); \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Dieselbe enthält die Symbole der Bestandtheile neben einander gestellt, durch Kommata getrennt und von einer Klammer umschlossen. Ich pflege in diesen Formeln stets die Indices a, b, c rechts oben zu setzen und nicht unten, wie es in den gewöhnlichen chemischen Formeln gebräuchlich ist, denn dadurch wird die Collision mit den die Zeichen der Bestandtheile trennenden Kommata's verhindert.

Digitized by Google

Die Bestandtheile, aus welchen die Verbindung sich bildet, sowie auch die gebildete Verbindung werden stets in dem bei normaler Temperatur (18 bis 20° C.) normalen Aggregatzustand angenommen.

Die Wärmetönung bei der Bildung z. B. des Bleisulfats, $Pb SO_4$, wird durch die Formel

$$(Pb, S, O^4)$$

ausgedrückt, wenn die Bildung aus den Elementen, Blei, Schwefel und Sauerstoffgas stattfindet, dagegen durch

$$(Pb S, O^4), \quad (Pb, S O^4), \quad (Pb O, S O^3) \text{ oder } (Pb O^2, S O^2)$$

je nachdem das Bleisulfat durch Oxydation des Schwefelbleies, durch Verbindung von Blei mit dem hypothetischem Radikale SO_4, durch Verbindung von Bleioxyd mit Schwefelsäureanhydrid oder durch Reaction von Bleisuperoxyd auf gasförmige schweflige Säure entstanden gedacht wird.

In Uebereinstimmung mit der Formel (1) bezeichnet

$$r = (X^a Y^b, Aq) \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

die Wärmetönung beim Lösen des Körpers $X_a Y_b$ in Wasser und zwar in einer so grossen Wassermenge, dass dadurch die Grenze der Wärmetönung erreicht wird; dagegen die Formel

$$r = (X^a, Y^b, Aq) \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

die Wärmetönung bei der Bildung einer wässerigen Lösung der Verbindung $X_a Y_b$, wobei X_a und Y_b unter Mitwirkung einer grossen Wassermenge auf einander reagiren.

(K Cl, Aq) bezeichnet demnach die Lösungswärme eines Molecüls Chlorkalium; dagegen (K, Cl, Aq) die Wärmetönung bei der Bildung eines Molecüls Chlorkalium in wässriger Lösung aus Kalium, gasförmigem Chlor und Wasser.

Die Wärmetönung bei der Zersetzung einer Verbindung ist derjenigen numerisch gleich aber entgegengesetzt, welche bei der Wiederherstellung der Verbindung aus den bei der Zersetzung entstandenen Bestandtheilen folgen würde; es folgt dieses, wie ich schon oben beispielsweise besprochen habe, aus der vollständigen Reactionsformel

$$X_a + Y_b = X_a Y_b + (X^a, Y^b) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

Digitized by Google

wonach die Wärmetönung bei der Zersetzung aus der Formel

$$X_a Y_b = X_a + Y_b - (X^a, Y^b) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

resultirt als $-(X^a, Y^b)$, wenn diejenige der Bildung (X^a, Y^b) ist.

Die Formel (1) habe ich bisher in meinen Abhandlungen nicht nur benutzt, um die Wärmetönung bei einer Verbindung der Körper X_a, Y_b und Z_c auszudrücken, sondern auch mitunter um die Wärmetönung, welche einer anderen näher beschriebenen Reaction zwischen diesen Körpern entspricht, zu bezeichnen; z. B. konnte die Formel (HgO, Cl^2) theils die Wärmetönung bei der Verbindung von HgO mit Cl_2 bezeichnen, sowie diejenige, welche einer Zersetzung von HgO unter Bildung von $HgCl_2$ und Sauerstoff entsprechen würde. Der Text gab stets über die Bedeutung der Formel im speciellen Falle die nöthige Auskunft, und es konnte demnach keine Verwechslung entstehen. Ich halte es aber für zweckmässiger, von jetzt an da, wo ein Zweifel bezüglich der Bedeutung der Formel möglich sein könnte, die Formel

$$r = (X^a : Y^b) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

in welcher ein Kolon (:) die Stelle des Kommas einnimmt, zu benutzen, wenn die Wirkung zwischen den Bestandtheilen keine direkte Vereinigung, sondern eine Zersetzung umfasst. Demnach wird (HgO, Cl^2) die Wärmetönung bei der Verbindung des Quecksilberoxyd mit Chlor, dagegen $(HgO : Cl^2)$ diejenige der Zersetzung desselben durch Chlor bezeichnen.

Wenn die Verbindung XY durch den Körper Z in der Art zersetzt wird, dass eine Verbindung XZ gebildet und Y ausgeschieden wird, dann ist die Wärmetönung dieser einfachen Zersetzung aus zwei Gliedern zusammengesetzt, erstens aus derjenigen der Bildung der neuen Verbindung XZ, zweitens aus derjenigen der Zersetzung der ursprünglichen Verbindung XY; oder

$$r = (XY : Z) = (X, Z) - (X, Y) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

z. B. die Wärmetönung bei der Zersetzung des Chlorwasserstoffgases durch Zink wird

$$(Zn : 2\,HCl) = (Zn, Cl^2) - 2\,(H, Cl),$$

und diejenige der Zersetzung einer wässrigen Lösung vom Kupfersulfat durch Eisen

$$(CuSO^4Aq : Fe) = (Fe, SO^4Aq) - (Cu, SO^4Aq).$$

Digitized by Google

Bei der doppelten Zersetzung entstehen aus zwei Verbindungen, X Y und Z V, zwei neue Verbindungen, X Z und Y V; die Wärmetönung, welche diesen Process begleitet, ist demnach aus 4 Gliedern zusammengesetzt, nämlich

$$(XY : ZV) = (X, Z) + (Y, V) - (X, Y) - (Z, V) \quad \ldots (8)$$

z. B. bei der Zersetzung von Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff

$$(PbO : SH^2) = (Pb, S) + (H^2, O) - (Pb, O) - H^2, S).$$

Ferner benutze ich noch die eingeklammerte Molecularformel

$$(X_a Y_b Z_c) \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots (9)$$

als eine Bezeichnung für die dem Molecüle innewohnende Energie.

Es werden demnach im Ganzen nur drei verschiedene Bezeichnungen eingeführt, nämlich

$$(X^a, Y^b), \quad (X^a : Y^b) \text{ und } (X_a Y_b)$$

die erste für die Wärmetönung bei der Vereinigung der reagirenden Bestandtheile X_a und Y_b; die zweite für diejenige bei der gegenseitigen Zersetzung der reagirenden Körper und die dritte für die dem Molecüle innewohnende Energie.

Als Einheit der Wärmetönung dient eine Calorie, d. h. diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 grm Wasser um einen Grad des hunderttheiligen Thermometers bei einer Temperatur von etwa 18 bis 20° zu erwärmen, und als Einheit für die Atomgewichte dient 1 grm. Es drückt demnach

$$(Cl^2, H^2) = 44\,000^c$$

aus, dass die Bildung zweier Molecüle oder 73 grm Chlorwasserstoff aus Chlor und Wasserstoff von einer Wärmeentwickelung von 44 000 Calorien begleitet ist; ferner

$$(N^2, O^2) = -43\,150^c,$$

dass eine direkte Bildung zweier Molecüle oder 60 grm Stickoxyd aus Stickstoff und Sauerstoff mit einer Wärmeabsorption von 43 150 Calorien verbunden sein würde.

Digitized by Google

III.

Entwickelung einiger Hauptsätze der Thermochemie.

(Aus Pogg. Annal. Bd. 88, S. 449 und Bd. 92, S. 34.)

Einige Hauptsätze der Thermochemie, welche zum Theil als Grundlage bei den experimentellen Untersuchungen dienen, lassen sich a priori aus dem Theorem der Constanz der totalen Energie und der Constanz der dem einzelnen Molecüle innewohnenden Energie bei unveränderter Temperatur entwickeln.

Die Grösse der Wärmetönung bei der Bildung einer chemischen Verbindung ist der Differenz zwischen der Summe der Energie der Bestandtheile und derjenigen der Verbindung äquivalent; also:

$$(P, Q) = (P) + (Q) - (PQ).$$

Aus dieser Formel folgt dann, indem (P), (Q) und (PQ) die Energie der Bestandtheile und diejenige der Verbindung bezeichnen, für die Art der Wärmetönung:

Wenn die Summe der Energie der sich verbindenden Bestandtheile grösser ist als diejenige der Verbindung, ist der Process von einer Wärmeentwickelung begleitet; im entgegengesetzten Falle tritt eine Wärmeabsorption ein.

Ferner folgt aus der umgekehrten Formel

$$-(P, Q) = -(P) - (Q) + (PQ)$$

dass die Wärmetönung bei der Zersetzung einer Verbindung derjenigen gleich gross aber entgegengesetzt ist, welche bei der Bildung der Verbindung entsteht.

Aus der Constanz des Energie folgt ferner der folgende Satz: Wenn eine Gruppe von Körpern nach und nach verschiedene chemische Processe durchläuft, wodurch die ursprünglichen Körper als Endresultat wieder hervorgehen, dann ist die Summe der Wärmetönungen sämmtlicher Processe, wenn sie ohne Mitwirkung fremder Energie vollzogen gedacht werden, gleich Null. Wenn

Digitized by Google

z. B. die Körper R, Q, R und S zuerst sich direct vereinigen und die Verbindung PQRS bilden, diese später in Verbindungen PQ und RS gespaltet wird, und endlich diese Verbindungen in die ursprünglichen Bestandtheile zersetzt werden, dann ist

$$(P, Q, R, S) - (PQ, RS) - (P, Q) - (R, S) = 0;$$

hieraus folgt

$$(P, Q, R, S) = (P, Q) + (R, S) + (PQ, RS)$$

oder in Worten: Die Wärmetönung bei der Bildung einer Verbindung bleibt stets dieselbe, man mag die Verbindung aus denselben Bestandtheilen entweder direkt oder stufenweise bilden. Allgemeiner lässt sich der Satz folgendermaassen aussprechen: Wenn auf verschiedenen Wegen aus denselben Körpern ohne Mitwirkung fremder Energie gleiche Produkte entstehen, dann wird die totale Wärmetönung immer dieselbe sein und ihre Grösse nur von dem Anfang und Endzustand der Körper abhängen.

Dieser Satz findet eine ausgedehnte Anwendung bei der Berechnung der Wärmetönung sehr vieler chemischer Processe, wie die folgenden Beispiele näher erläutern werden.

Wenn z. B. Bleisulfat aus Pb, O_2 und SO_2 gebildet wird, dann ist die Wärmetönung dieselbe, wenn einerseits eine direkte Vereinigung der Bestandtheile stattfindet, andererseits erst PbO und SO_3 gebildet und diese Körper dann zu $PbSO_4$ vereinigt werden; oder

$$(Pb, O^2, SO^2) = (Pb, O) + (SO^2, O) + (PbO, SO^3).$$

Die drei Bestandtheile C, H_2 und O_3 können sich in der Art verbinden, dass CO_2 und H_2O entstehen, d. h. Kohlensäure und Wasser; andererseits können diese Bestandtheile auch CH_2O_2 und O bilden, d. h. Ameisensäure und Sauerstoff; wird dann die Ameisensäure durch Sauerstoff verbrannt, so bilden sich CO_2 und H_2O, also dieselben Produkte, wie bei der erstgenannten Reaction, und die dieser entsprechende Wärmetönung wird demnach gleich der Summe der beiden letzten sein, und somit:

$$(C, O^2) + (H^2, O) = (C, H^2, O^2) + (CH^2O^2 : O).$$

Sind nun die drei Glieder dieser Gleichung bekannt, so lässt der Werth des vierten Gliedes sich berechnen. Da man nun leicht die Verbrennungswärme des Kohlenstoffes, des Wasser-

Digitized by Google

stoffes und der Ameisensäure messen kann, lässt sich aus diesen Zahlen die Bildungswärme der Ameisensäure, d. h. die Wärmetönung bei der Bildung derselben aus ihren Elementen berechnen, während eine direkte Bestimmung dieses Werthes nicht möglich ist; es ist nämlich:

$$(C, H^2, O^2) = (C, O^2) + (H^2, O) - (CH^2O^2 : O).$$

Ein ähnliches Beispiel bildet die Reaction der Körper: Chlor, Kalium und Wasser, aus welchen auf verschiedenen Wegen KCl gebildet werden kann. Einmal kann Chlor sich direkt mit dem Kalium verbinden und das Wasser bleibt ausserhalb der Reaction; es entsteht demnach wasserfreies Chlorkalium. Im anderen Falle kann die Bildung verschiedene Zwischenstufen durchlaufen. Nehmen wir an, es sei eine grosse Wassermenge zugegen, so wirkt Kalium auf das Wasser, zersetzt ein Molecül desselben, bildet Kalihydrat, das sich im Ueberschuss des Wassers löst, und gasförmigen Wasserstoff; dieser verbindet sich mit Chlor und das gebildete Chlorwasserstoffgas löst sich im Wasser; hier trifft der Chlorwasserstoff mit dem Kalihydrat zusammen, bildet Chlorkalium und Wasser, welches erstere als wässerige Lösung resultirt; zuletzt wird das Chlorkalium vom Wasser getrennt. Man hat demnach die folgende Gleichung:

$$(K, Cl) = (K, O, Aq) + (Cl, H, Aq) - (H^2, O) + (K O Aq : H Cl Aq) - (K Cl, Aq).$$

Aus dieser Gleichung findet man z. B. die Bildungswärme des wasserfreien Chlorkaliums, wenn die Wärmetönung der übrigen Reactionen bekannt ist. —

Die oben entwickelten Sätze sind nur verschiedene Formen der allgemeinen Sätze der mechanischen Wärmetheorie, welche hier in einer der vorliegenden Aufgabe mehr concreten Form erscheinen. Verschiedene derartige Sätze von grösserer oder geringerer Tragweite lassen sich leicht, besonders aus dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie ableiten; es ist aber hier nicht der Ort, darauf näher einzugehen, da es sich nur darum handelt, diejenigen Sätze festzustellen, welche bei den Berechnungen der folgenden Experimental-Untersuchungen zur Anwendung kommen. Dagegen möchte ich noch einige Worte bezüglich der Dynamik der chemischen Erscheinungen hinzufügen.

Digitized by Google

Die Untersuchungen auf dem Gebiete der mechanischen Wärmetheorie führen zu dem allgemeinen Schluss: „Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.“ Mit diesem Satze stimmt die Erfahrung überein, dass die grosse Schaar von chemischen Processen, welche sich ohne Mitwirkung fremder Energie vollziehen und von Nebenwirkungen befreit sind, von einer Wärmeentwickelung begleitet sind. Wie in der Mechanik, so auch in der Chemie gilt das Recht des Stärkeren; durch den chemischen Process werden die stärkeren Affinitäten auf Kosten der schwächeren befriedigt, die Atome treten durch den chemischen Process in festere Gleichgewichtslagen hinein, und die dadurch entbundene Energie tritt als Wärmeentwickelung auf. Aber diesem Grundphänomen reihen sich oft Nebenwirkungen an, die die Wärmetönung beeinflussen, so dass die totale Wärmetönung, welche einen vollzogenen Process begleitet, sogar negativ werden kann; die Aenderung des physikalischen Zustandes der Körper und die Beständigkeit der Körper bei der Temperatur des Processes sind in dieser Beziehung von wesentlicher Bedeutung.

Schon im Jahre 1853—54 hatte ich in den Annalen der Physik und Chemie, Bd. 88, 90, 91 und 92, die fundamentalen dynamischen Gesetze der chemischen Processe entwickelt. Da man aber mir die Priorität hierfür hat streitig machen wollen, werde ich im Folgenden einige Hauptpunkte dieser Abhandlungen wieder hervorheben. Meine Untersuchung fusst auf der Constanz der Energie der chemischen Verbindungen; ich benutzte damals anstatt des Wortes „Energie“ den Ausdruck „thermodynamisches Aequivalent“, wodurch aber selbstverständlich an der Sache selbst nichts geändert wird. Nachdem ich, von der Constanz der Energie ausgehend, die oben mitgetheilten Fundamentalsätze für die Wärmetönung bei der Bildung und Zersetzung der Verbindungen entwickelt hatte, wandte ich dieselben zunächst auf Reihen von chemischen Körpern an, welche eine gleichgrosse Energie im Molecül enthalten, die sogenannten **isodynamen** Körper, und gelangte zu folgenden Gesetzen:

1. **Die Differenz zwischen der Wärmetönung bei der Bildung zweier isodynamer Verbindungen, deren allgemeine chemische Formel dieselbe ist, wird gleich**

Digitized by Google

die Differenz zwischen der Energie der vicarirenden Bestandteile.

2. Die Differenz der Bildungswärme der correspondirenden Glieder zweier Reihen von Verbindungen, welche jede für sich aus isodynamen Gliedern bestehen, ist stets dieselbe und unabhängig vom gemeinschaftlichen Bestandtheil.

3. Die Differenz der Bildungswärme zweier isodynamen Körper ist nur abhängig von der Differenz in ihrer chemischen Zusammensetzung.

Ich zeigte dann, dass mehrere beobachtete Regelmässigkeiten in den Wärmetönungen chemischer Reactionen aus den obigen Sätzen folgen würden, wenn man die Salze mit gleichem elektronegativem Glied als isodyname Verbindungen in wässeriger Lösung annimmt. Dann gelangt man z. B. zu dem von Andrews aus experimentellen Daten abgeleiteten Satz: Wenn eine Basis die andere aus neutralen Verbindungen in wässriger Lösung scheidet, so ist die Wärmetönung stets dieselbe und unabhängig von der Säure, wenn nur die Basen dieselben sind. Ebenfalls folgt aus der Annahme der Isodynamie der Salze in wässriger Lösung ein anderer, auch von Andrews aus seinen Versuchen abgeleiteter Satz: Wenn ein Metall ein anderes aus neutralen Lösungen scheidet, ist die Wärmetönung stets dieselbe und unabhängig vom Lösungsmittel, wenn nur die Metalle dieselben sind. Weiter folgt der Satz: Wenn eine Säure eine andere aus neutralen Lösungen scheidet, so ist die Wärmetönung stets dieselbe und unabhängig von den Basen, wenn nur die Säuren dieselben sind. Ebenfalls zeigte ich, dass der folgende von Favre und Silbermann aus ihren Versuchen abgeleitete Satz aus den obigen Sätzen folgt, nämlich: Die Wärmetönung, welche die Bildung einer in Wasser gelösten Chlorverbindung begleitet, ist stets um ein Bestimmtes grösser als die bei der Bildung einer entsprechenden Brom- oder Jodverbindung entwickelte Wärme. Auch das von Hess beobachtete Phänomen, welches er Thermoneutralität nannte, ist eine Folge der Isodynamie der Salze in wässriger Lösung; denn wenn zwei Verbindungen sich in zwei andere, mit der ersteren paarweise isodyname Verbindungen zersetzen — und dieses ist der Fall, wenn zwei neutrale Salze sich in wässriger

Digitized by Google

Lösung zersetzen —, so findet keine Wärmetönung statt, wenn alle Verbindungen in Wasser löslich sind und gelöst bleiben.

Durch die einfache Annahme, dass die Salze derselben Säure in wässriger Lösung gleich grosse Energie besitzen und als isodyname Körper anzusehen sind, wurden die sämmtlichen oben besprochenen Phänomene, welche vor dreissig Jahren als Hauptresultate der damaligen thermochemischen Untersuchungen sich herausstellten, und deren innerer Zusammenhang noch unbekannt war, auf dieselbe Ursache zurückgeführt und die völlige gegenseitige Abhängigkeit derselben erwiesen; es war dieses ein höchst wichtiges wissenschaftliches Resultat, und bis jetzt ist noch keine andere Erklärung dieser Phänomene gegeben worden.

Aus der Constanz der Energie und den allgemeinen Principien der Mechanik versuchte ich ferner die Dynamik der chemischen Processe in ihren Hauptzügen zu entwickeln. Ich argumentirte zu dem Ende in folgender Weise (vgl. Poggendorff, Annalen, Bd. 92 [1854], S. 34 ff.):

„Mit dem Ausdrucke „Affinität“ bezeichnet man die Kraft, welche die Bestandtheile einer Verbindung zusammenhält.

Soll eine Verbindung zersetzt werden, es sei entweder direkt, durch den Einfluss der Wärme, der Elektricität, des Lichtes u. s. w., oder durch einen hinzugefügten Körper, so muss die Affinität überwunden werden; es ist ein Kraftaufwand nöthig, dessen Grösse von der Stärke der Affinität abhängig ist.

Denken wir uns einerseits eine Verbindung zersetzt in ihre Bestandtheile, anderseits diese Bestandtheile wieder zur ursprünglichen Verbindung vereinigt, so haben wir zwei entgegengesetzte Processe, deren Anfang und Ende umgekehrt gleich sind. Es ist also einleuchtend, dass die Grösse der Kraft, welche erforderlich ist, um eine bestimmte Verbindung zu zersetzen, der gleich sein muss, welche entwickelt wird, wenn die fragliche Verbindung sich wieder aus ihren getrennten Bestandtheilen bildet.

Die Grösse der Kraft, welche bei der Bildung einer Verbindung auftritt, können wir aber nach einem absoluten Maasse bestimmen; sie ist gleich der Wärmemenge, welche sich bei der Bildung der Verbindung entwickelt.

Um also eine Verbindung zu zersetzen, um die Affinität zu überwinden, ist eine Kraft nothwendig,

Digitized by Google

deren Grösse durch die Wärmetönung gemessen werden kann, die bei der Bildung der Verbindung aus ihren fraglichen Bestandtheilen hervortritt.

Die Affinität zweier Körper zeigt sich durch das Vermögen, sich mit einander unmittelbar verbinden zu können; findet die Vereinigung statt, dann entwickelt sich eine der Affinität der Körper entsprechende Wärmemenge.

Wenn dagegen keine Affinität oder vielmehr eine Abneigung zwischen den Körpern besteht, ist eine Verbindung direkt nicht darzustellen. Es ist dazu eine Kraft erforderlich, deren Grösse der Abneigung der Elemente entspricht. Sind aber einmal solche Verbindungen auf Umwegen (siehe unten) dargestellt, so sind sie leicht und direkt zersetzbar; sie ähneln dem Kegel, der auf seiner Spitze steht, und der durch den geringsten Stoss aus seiner Stellung fällt. Die Zersetzung geschieht unter Entwickelung einer Kraft, deren Grösse der gleich ist, welche bei der Bildung der Verbindung latent wird.

Wenn eine Verbindung durch einen andern Körper, einfach oder zusammengesetzt, zersetzt wird, so dass sich dadurch neue Verbindungen bilden, oder vorher gebundene Körper aus ihren Verbindungen ausgeschieden und durch andere vertreten werden, dann geschieht dieses aus dem Grunde, weil sich dadurch stärkere Affinitäten befriedigen; denn in der Chemie gilt, wie schon gesagt, das Recht des Stärkeren, die stärkeren Affinitäten werden sich stets geltend machen.

Um aber die schwächeren Affinitäten zu überwinden, ist ein geringerer Kraftaufwand erforderlich als die Grösse der Kraft, welche sich durch Befriedigung der stärkeren Affinitäten entwickelt; es muss also bei eintretender Zersetzung eine Entwickelung von Kraft stattfinden.

Da die chemische Kraft, indem sie sich entwickelt, unter gewöhnlichen Umständen sich als eine Wärmeentwickelung zeigt, so folgt, dass jede chemische Zersetzung dieser Art von einer Wärmeentwickelung begleitet sein wird.

Fassen wir diesen Satz mit dem vorhergehenden zusammen, so erhalten wir folgenden allgemeinen Schluss:

Jede einfache oder zusammengesetzte Wirkung

Digitized by Google

von rein chemischer Natur ist von einer Wärmeentwickelung begleitet.

Es ist in der Chemie wie in der Mechanik nur dann erst eine Bewegung eines Systems von Körpern möglich, wenn die Summe sämmtlicher statischen Momente mit Rücksicht auf die fragliche Bewegungsrichtung positiv ist."

Soweit meine vor etwa 30 Jahren gedruckte Abhandlung.

Der chemische Process ist rein chemischer Natur, wenn er ohne Aufwand fremder Energie verläuft und nur durch das Streben der Atome nach mehr stabilen Gleichgewichtslagen zu Stande kommt. Zersetzungen rein chemischer Natur werden demnach nur eintreten, wenn sie Energie entbinden, d. h. eine Wärmeentwicklung zur Folge haben können. Dagegen können aber Zersetzungen anderer Art stattfinden, wenn z. B. die Körper einer Temperatur ausgesetzt werden, bei welcher sie keine Beständigkeit mehr besitzen; in diesem Falle kann die Zersetzung unter Aufnahme fremder Energie geschehen, ist aber dann nicht mehr eine reine Wirkung der Atomanziehungen. Ich prüfte l. c. diese Theorie in folgender Art:

Im § 36 untersuchte ich das Verhältniss zwischen den Metallen und dem Wasser; beantwortete aus den damals bekannten thermochemischen Bestimmungen und meinen eigenen die Frage, welche Metalle den Wasserdampf, und welche das flüssige Wasser zersetzen müssten, und zeigte, dass Theorie und Erfahrung mit einander übereinstimmen.

Im § 37 untersuchte ich das Verhältniss der Metalle zur Chlorwasserstoffsäure; zeigte, wie die Erfahrung mit der Theorie in Uebereinstimmung ist. Denn wenn die Bedingung

$$(R, Cl, Aq) > (H, Cl, Aq)$$

wo R das Aequivalent des Metalls bezeichnet, erfüllt ist, dann ist die Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwicklung möglich. Für das Blei tritt diese erst ein, wenn die Säure stärker concentrirt ist, ganz in Uebereinstimmung mit der Erfahrung. Ich zeigte auch, das ganz in Uebereinstimmung mit den Zahlenwerthen Chlor und flüssiges Wasser sich unter Sauerstoffentwickelung zersetzen, während Chlorwasserstoffgas und Sauerstoff sich in Chlor und Wasserdampf umsetzen müssten.

Digitized by Google

Im § 38 besprach ich die metallischen Niederschläge, welche das eine Metall in der Lösung des anderen hervorbringt. Im § 39 war das Verhältniss der Metalle zur Schwefelsäure Gegenstand der Untersuchung. Die Bedingung der Zersetzung unter Wasserstoffentwickelung ist

$$(R, O, SO^3 Aq) > (H^2, O).$$

Die Zahlen führten zu dem unerwarteten Resultate, dass das Blei sich unter Entwicklung von Wasserstoff in Sulfat durch die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure umändern müsse. Diese Reaction war damals ganz unbekannt. Ich machte den Versuch, der die Theorie vollständig bestätigte; es zeigte sich, dass pulverförmiges Blei, mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, Wasserstoff entwickelt, dass aber, wenn die Concentration der Säure durch Verdampfung des Wassers steigt, sich die Reaction allmählig ändert, indem erst Schwefelwasserstoff, dann Schwefel und zuletzt schweflige Säure als Produkt der Zersetzung auftreten. Diese Beobachtung scheint den Chemikern bis jetzt fast ganz unbekannt geblieben zu sein; sie war das Resultat der Berechnung.

Im § 40 besprach ich die Wirkung der concentrirten Säure im Vergleich mit derjenigen, der verdünnten, und im § 41 das Verhalten der Metalle zur Salpetersäure.

Im § 42 prüfte ich die Theorie in ganz anderer Art, indem ich aus verschiedenen Processen, in welchen eine fragliche Verbindung theils gebildet, theils zersetzt wird, die Gränzen bestimmte, zwischen welchen die Wärmeentwicklung bei der Bildung einer bestimmten Verbindung liegen müsste, und gab dadurch ein Mittel an die Hand, um annähernd die Wärmeentwicklung für Processe zu bestimmen, die entweder unbekannt oder schwierig zu bestimmen sind.

In den folgenden Paragraphen behandelte ich die Reduction der Sulfate, die Bildung der Chlorsäure und der Salpetersäure, die directe Zersetzung u. s. w.

Es wird demnach wohl jedem unbefangenen Leser einleuchtend sein, dass ich schon vor 28 Jahren nicht allein die Hauptsätze der Thermochemie in ihren Grundzügen entwickelt habe, sondern sie auch mit sehr zahlreichen Beispielen

Digitized by Google

und Anwendungen geprüft und ihren Werth festgestellt habe.

Es liegt ausserhalb des Zwecks des vorliegenden Werkes hier auf eine nähere Entwicklung und Begründung der Theorie einzugehen; ich beabsichtige zunächst das von mir durch selbständige Untersuchungen herbeigeschaffene, umfangreiche Material im Zusammenhange darzustellen; und erst nach Vollendung dieser Arbeit werde ich, auf den Inhalt desselben mich stützend, die theoretischen Fragen eingehender behandeln.

IV.
Calorimeter und Arbeitslocal.

Im Laufe meiner Arbeiten habe ich Calorimeter von höchst verschiedener Construction angewandt; die genaue Beschreibung derselben wird nach und nach folgen, wenn die Versuche besprochen werden, bei welchen sie vorzugsweise benutzt worden sind. Hier beschreibe ich nur die Construction des Mischungscalorimeters, mit welchem fast alle Neutralisationsversuche ausgeführt werden.

Um die Wärmetönung messen zu können, die bei der Reaction von Körpern in wässriger Lösung stattfindet, habe ich ein Calorimeter gebraucht, in welchem das Zusammenbringen der zur Reaction bestimmten Flüssigkeiten leicht zu bewerkstelligen ist, und in welchem die Flüssigkeiten möglichst vollständig gegen äussere Einwirkungen geschützt sind. Die Construction desselben ist bezüglich der Anordnung der einzelnen Theile dieselbe, welche ich schon seit dem Jahre 1851 benutzt hatte;[1] aber seit dem Jahre 1866, als die später zu beschreibenden Versuche über die Neutralisation und andere Processe auf nassem Wege begonnen wurden, und es mir daran gelegen war, besonders genaue Resultate zu erzielen, wurde auch das Calorimeter durch einige Modificationen verbessert, theils indem die älteren Glasgefässe durch

[1] Pogg. Annal. Bd. 91, S. 83.

Digitized by Google

Metallgefässe ersetzt wurden, theils durch Benutzung einer automatischen Rührvorrichtung.

Das **Mischungscalorimeter** ist auf der Tafel I abgebildet. Es besteht aus zwei cylindrischen Gefässen *A* und *B*, die anfangs aus stark vergoldetem Silber, später aber aus Platin hergestellt waren. Der untere Cylinder hat einen Inhalt von 1000 Cubikcentimeter, der obere Behälter von 500 Cubikcentimeter. Jedes dieser Gefässe wird durch concentrische Cylinder *C* und *D* gegen den Einfluss der äusseren Temperatur geschützt. Ferner befindet sich in jedem eine Mischungsvorrichtung *de* und *ik*, welche durch die kleine elektromagnetische Maschine *E* vertical auf und ab bewegt wird, so dass die Flüssigkeiten während des Versuches in steter Bewegung sind, wodurch eine gleichförmige Temperatur erzielt wird. Die beiden Cylinder *C* und *D* sind mit einem Deckel verschlossen, der nicht die inneren calorimetrischen Gefässe *A* und *B* berührt, so dass diese frei im inneren Raume stehen und nur unten punktweise unterstützt werden. Das obere Gefäss *A* verengt sich in eine Röhre *f*, welche durch ein Ventil *g* geschlossen werden kann; die Röhre *f* mündet unterhalb des oberen Randes des Behälters *B*. Ein Tubus in jedem Deckel dient zur Befestigung der beiden Thermometer, welche die Temperatur der Flüssigkeiten angeben. Die Thermometer t_a und t_b sind aufs sorgfältigste calibrirt und für jeden zehntel Grad mit einander verglichen. Die Theilung der Thermometer ist Zehntel-Grade, und die Ablesung derselben geschieht mittelst Fernrohr mit Fadenkreuz und bedeutender Vergrösserung, so dass mit Sicherheit 0,005 sich ablesen lässt.

Gewöhnlich werden sehr verdünnte Lösungen benutzt; in einer Mehrzahl von Versuchen enthält die Lösung für 1 Mol: $NaOH$ 100 oder 200 Mol. Wasser, für 1 Mol. H_2SO_4 ein aequivalentes Wassergewicht d. h. 200 oder 400 Mol. Wasser u. s. w.

Die Quantität der zu verwendenden Flüssigkeiten beträgt stets einen einfachen Bruchtheil des Moleculargewichtes der Flüssigkeit; z. B. von einer Lösung $NaOH + 100H_2O$, dessen Moleculargewicht 1840 beträgt, wird $^1/_4$ oder $^1/_6$ Mol. benutzt; die Flüssigkeit enthält dann beziehungsweise 450 oder 300 Gr. Wasser.

Der Gang der Versuche ist folgender: Die zu verwendenden Flüssigkeiten werden auf die Temperatur der Luft ge-

Digitized by Google

bracht und dann in den beiden Theilen des Calorimeters abgewogen. Die verschiedenen Theile des Apparats werden zusammengestellt, die elektromagnetische Maschine in Bewegung gesetzt, um die Temperatur der Flüssigkeiten gleichförmig zu machen. Nach Ablesen der Temperaturen wird die Mischung der Flüssigkeiten dadurch erreicht, dass man das Ventil g öffnet. Nachdem die Temperatur der Mischung eine gleichförmige geworden ist, welches in den meisten Fällen (namentlich wenn keine Präcipitation im Calorimeter stattfindet) innerhalb einer Minute geschieht, wird die Temperatur der Mischung abgelesen. Wenn die Temperatur nicht über einen Grad von der Temperatur der umgebenden Luft verschieden ist, lässt sich gewöhnlich keine Temperaturveränderung im Laufe mehrerer Minuten beobachten; wenn dagegen die Temperatur um mehrere Grade von der Lufttemperatur abweicht, wird sie von Minute zu Minute, gewöhnlich sechs Minuten lang abgelesen, um den Einfluss der Luft zu bestimmen. Nennt man die berechneten Temperaturen $t_1\ t_2\ t_3 \ldots t_n$, dann ist die wahrscheinliche Temperatur in Augenblicke der Mischung der Flüssigkeiten

$$t_c = \frac{1}{n-1} \Sigma_{m=2}^{m=n} t_m + \frac{n+2}{2(n-2)} (t_2 - t_n) . \quad (1)$$

Die erste Temperaturbeobachtung (eine Minute nach Verlauf der Mischung) wird für diese Berechnung nicht benutzt, denn es hat der Versuch gezeigt, dass bei den grösseren Temperatursteigerungen (bis 4°) das Gleichgewicht der einzelnen Theile des Calorimeters noch nicht nach Verlauf einer Minute hergestellt ist.[1]

In den Tabellen, welche das Detail der Versuche enthalten, bezeichnet

a das Gewicht des Wassers im Behälter A } in Grammen,
b „ „ „ „ „ „ B }

T die Temperatur der Luft,

t_a die Temperatur der Flüssigkeit in A } vor der Mischung,
t_b „ „ „ „ „ B }

$t_1\ t_2\ t_3 \ldots$ die beobachtete Temperatur der gemischten Flüssigkeiten 1, 2, 3 Minuten nach Verlauf der Mischung,

t_c die berechnete Temperatur der gemischten Flüssigkeiten,

---

[1] In den letzten Jahren habe ich eine andere, aus der Methode der kleinsten Quadrate abgeleitete Formel benutzt, worüber später Näheres.

Digitized by Google

r das Resultat in Wärmeeinheiten für das verwendete Quantum,
s den für den Versuch benutzten Bruchtheil des durch die Reactionsformel bezeichneten Gewicht der Flüssigkeiten.

Alle Temperaturangaben sind nach dem 100theiligen Thermometer; die Einheit des Gewichts und der Moleculargewichte ist 1 Grm., also $H = 1$ Grm.; die Wärmeeinheit ist, wie gewöhnlich, die Grammcalorie; die chemischen Formeln sind die gewöhnlichen Molecularformeln.

Die Berechnung der Versuche geschieht nach der Formel

$$r = a(t_c - t_a) + (b + p)(t_c - t_b) + q\frac{a}{450}. \tag{2}$$

in welcher p und q zwei Constanten bezeichnen, welche von dem Calorimeter und den benutzten Thermometern abhängig sind. Es ist nämlich p der calorische Werth des Gefässes B mit Zubehör, dessen Grösse von dem benutzten Gefäss abhängig ist. Die andere Constante q hat Bezug auf eine constante Differenz der beiden Thermometer; da die Versuche durch mehrere Jahre fortgesetzt sind, hat sie sich geändert; sie war anfangs 0, später nach einer längeren Pause 12° und zuletzt 10°. Bei den einzelnen Versuchen wird der für p und q benutzte Werth angegeben werden.

Die Genauigkeit der Methode geht aus folgendem deutlich hervor. Es sind 42 Versuche angestellt, um das Calorimeter und die Formel (1) und (2) zu prüfen; bei diesen Versuchen wurde Wasser von willkürlicher Temperatur in die beiden Behälter des Calorimeters gebracht, und mit dem Wasser der Versuch angestellt; das Resultat muss also Null werden, wenn der Versuch genau ist. Die Summe der 42 Versuche war Null, und das Maximum der Abweichungen + 7° und − 8°. In 88 Versuchsgruppen, welche zusammen mehrere Hundert einzelne Versuche umfassen, ist das Maximum der Abweichungen zwischen den einzelnen derselben Gruppe angehörigen Werthen nur für eine einzige Gruppe auf 19° gestiegen, also ∓ 9° vom Mittel; in 84 dieser Gruppen ist das Maximum der Abweichung kleiner als 5° vom Mittel. Es ist jede Sorgfalt angewendet, um die Zusammensetzung der verwendeten Flüssigkeiten auf 1 pro mille genau zu erhalten.

Alle nach dieser Methode angestellten Versuche haben dieselben Gränzen für die Beobachtungsfehler, es mag die Wärmeentwickelung gross oder klein sein; ob 4000° oder 40° durch den

Digitized by Google

Versuch entwickelt wurde, stets liegt die Abweichung der einzelnen Versuche vom Mittel innerhalb $\pm$ 5° entfernt; die procentische Genauigkeit ist demnach für die grossen Werthe bedeutend grösser als für die kleineren.

Die in den Tafeln für jeden Versuch beigefügte Grösse s bezeichnet den Bruchtheil der durch die Reactionsformel ausgedrückten Menge, welche für jeden Versuch benutzt worden ist. Das Resultat (r) des Versuches muss demnach durch s dividirt werden, um den der Reactionsformel entsprechenden Werth zu erhalten. Da s gewöhnlich $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{8}$ ist, so wird dadurch die Fehlergränze für die den Formeln entsprechenden Zahlen respective $\pm$ 20° und $\pm$ 40°; für die mittleren Werthe wird sie selbstverständlich geringer.

Das Arbeitslocal. Zur Erreichung genauer Resultate bei thermochemischen Untersuchungen genügen nicht allein zweckmässig construirte Apparate, Geschicklichkeit und Geduld des Experimentators, auch das Arbeitslocal übt in dieser Beziehung einen bedeutenden Einfluss. Ein Raum, in welchem die Temperatur-Schwankungen auf ein Minimum reducirt werden können, erleichtert die Arbeit in hohem Grade und verleiht den Resultaten eine grössere Zuverlässigkeit. Zwar kann man durch zweckmässige Vorrichtungen das Calorimeter einigermassen gegen den Einfluss des Temperaturwechsels der Luft im Arbeitsraum schützen, aber die Handhabung des Apparates wird dadurch oft erschwert, und die Aenderung der Temperatur des Calorimeters durch den Einfluss der äusseren Luft wird oft so complicirt, dass sie sich der genauen Berechnung entzieht, sobald die Versuche mehr als einige Minuten in Anspruch nehmen. In dem geschlossenen, von Metallcylindern, Holzkasten, Wasserbehältern u. dergl. gegen den Einfluss der äusseren Temperatur geschützten Raume, in welchem das Calorimeter oft angebracht wird, ändert sich die Temperatur durch den Einfluss des Calorimeters in desto höherem Grade, je länger der Versuch dauert, und der Einfluss der Luft, welche mit dem calorimetrischen Gefäss in Berührung ist, ändert sich dann nach unbestimmbaren Gesetzen.

Meiner Erfahrung zufolge eignen sich geschützte Calorimeter nur für Versuche von kurzer Dauer und geringer Temperaturerhöhung des Calorimeters; dieses ist z. B. der Fall bei der Mehr-

Digitized by Google

zahl der Versuche über die Neutralisation, wo gewöhnlich zwei Flüssigkeiten gemischt werden, und wo die Reaction fast momentan eintritt. Dagegen ist es bei Versuchen von längerer Zeitdauer, wie Verbrennungsversuchen u. dergl., am zweckmässigsten, mit freistehendem Calorimeter zu arbeiten, wobei dieses dann nur durch einen offenen Schirm gegen die Wärmestrahlung des Experimentator geschützt zu werden braucht. In diesem Falle ist es aber durchaus nothwendig, eine constante Temperatur im Arbeitsraume zu erhalten, was nur durch Benutzung eines grossen Locals und zweckmässiger Heizvorrichtung zu erreichen ist.

Erstens muss die Temperatur im Arbeitsraume möglichst gleichförmig sein; man muss deshalb sowohl eine starke Abkühlung an der Aussenwand, als eine zu intensive und locale Heizung der Luft verhindern. Zweitens ist es aber auch nothwendig, die Temperatur des Locals reguliren zu können, so dass sie den Grad erreicht, welchen man als normale Arbeitstemperatur wünscht. Die Wärmetönung der chemischen Processe ändert sich nämlich mit der Temperatur und man erhält nur dann vergleichbare Resultate, wenn die Versuchstemperatur etwa dieselbe ist. In meinen Arbeiten habe ich 18 bis 20° C. als die normale Temperatur beibehalten.

Mein Arbeitslocal hat eine Grösse von 8000 Cubikfuss und lässt sich durch eine Doppelthür mit einem anderen Raume von 5400 Cubikfuss in Verbindung setzen; es ist gegen eine starke Abkühlung an der Aussenwand durch Doppelfenster geschützt. Meine Arbeitszeit ist von 12 bis 4 Uhr; um diese Zeit ändert sich die äussere Temperatur am wenigsten. Während der Jahreszeit, in welcher keine künstliche Erwärmung nöthig ist, ist die Temperaturänderung im Locale während der ganzen Arbeitszeit nur höchst unbedeutend, wenn man bei geschlossenen Fenstern arbeitet; denn durch die Temperatur der den grossen Arbeitsraum umgebenden Mauern werden kleinere locale Aenderungen ausgeglichen.

In der kälteren Jahreszeit gilt es, die Abkühlung des Arbeitsraumes durch die kalte Aussenwand in zweckmässiger Art auszugleichen. Zu diesem Zwecke dient ein Dampferwärmungsapparat von folgender Construction: Längs der Aussenwand des ganzen Locals liegt innerhalb der Fenster ein 140 Fuss langes, aus vier Windungen bestehendes kupfernes Dampfrohr. Der

Digitized by Google

kalte Luftstrom, welcher sonst der Aussenwand und besonders den Fenstern entlang abwärts sich bewegt, wird durch die erwärmende Wirkung des Dampfrohres gehemmt, und der Unterschied zwischen der Temperatur am Fussboden und unter der Decke wird dadurch bedeutend vermindert. Um aber eine constante Temperatur zu erzielen, ist es nothwendig, den Dampfstrom genau reguliren zu können, denn die abgegebene Wärmemenge soll genau die Abkühlung von aussen aufheben können.

Mein Dampfkessel ist ein kleiner im Souterrain angebrachter horizontaler Röhrenkessel mit 7 kupfernen Röhren von 2 Zoll Durchmesser. Die Erhitzung desselben wird durch Gasflammen bewerkstelligt, indem die gekrümmte Brennröhre einer grossen Bunsen'schen Gaslampe in jede der 7 Röhren des Dampfkessels einmündet. Die Gasleitung führt durch meinen Arbeitsraum, und an derselben ist ein Regulirhahn angebracht. Sobald das Wasser des Dampfkessels zum Sieden gebracht worden ist, und der Dampf in die Röhrenleitung des Arbeitsraumes eintritt, wird die durch den Dampf hinzugeführte Wärmemenge allein von dem Gasconsum abhängig sein; durch eine zweckmässige Einstellung des im Arbeitsraume sich befindenden Regulirungshahnes kann eine völlig constante Temperatur im Arbeitsraume erreicht werden, wenn die Regulirung etwa eine halbe Stunde vor Beginn der Arbeitszeit stattfindet. Die Aenderung der Temperatur während der ganzen Arbeitszeit von 4 Stunden beträgt dann gewöhnlich nur 0,1° bis 0,2°, und die Temperaturänderung des ganzen Arbeitsraumes ist demnach geringer als diejenige, welche beim Arbeiten mit geschützten Calorimetern während eines einzelnen Versuchs in der begränzten Luftmasse derselben stattfindet.

Im Winter, wenn eine stärkere Erwärmung nöthig ist, wird die eigentliche Erwärmung des Locals durch einen gewöhnlichen Ofen hervorgebracht; der Ofen ist von einem Schirm umschlossen, wodurch eine starke Circulation der Luft im Local während des Erwärmens desselben stattfindet. Der Ofen wird früh Morgens geschürt, so dass das Feuer in demselben etwa eine Stunde vor der Arbeitszeit ausgebrannt ist und das Local die gewünschte Temperatur erhalten hat. Durch die Dampfheizung wird dann in der folgenden Arbeitszeit die Abkühlung des Locals verhindert und die Temperatur constant erhalten.

Digitized by Google

Ueber
die specifische Wärme in wässriger Lösung.

(Aus Pogg. Ann. 1871, Bd. 142, Seite 337—379.)

Da die specifische Wärme wässriger Lösungen bei allen thermochemischen Untersuchungen auf nassem Wege eine bedeutende Rolle spielt, war es mir daran gelegen, eine genaue Kenntniss dieser Phänomene zu haben. Freilich existirten (1868) schon verschiedene Versuche dieser Art, besonders die Untersuchungen von Hrn. Schuller (Pogg. Ann. Bd. 126) und einige ältere Versuche von Andrews (Pogg. Ann. Bd. 66) und Person (Ann. de chem. et de phys.) [3] V. 33). Diese Versuche sind aber leider nach einer Methode angestellt, die selbst bei sorgfältiger Ausführung der Versuche keine genauen Resultate zu geben vermag. Es wurde nämlich die zu untersuchende Flüssigkeit in einem dünnwandigen Gefässe auf eine bestimmte ziemlich hohe Temperatur erhitzt und dann in Wasser getaucht, um die Wärme an dieses abzugeben, oder umgekehrt, Wasser im Gefässe erhitzt und dann in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht. Die Ungenauigkeit dieser Methode liegt darin, dass erstens die Temperatur des erhitzten Körpers im Moment des Eintauchens nicht durch das Thermometer genau angegeben werden kann, und zweitens, dass die Correctionen für die Wärmeabgabe an die Luft während des Versuches sich nicht genau berechnen lässt. Die Temperatur des erhitzten Körpers beim Eintauchen ist nämlich nicht diejenige, bis zu welcher der Körper erhitzt worden ist und die durchs Thermo-

Digitized by Google

meter angegeben wird; denn es findet im Moment der Bewegung des Körpers vom Erwärmungsapparat zum Calorimeter eine Abkühlung statt. Diese Abkühlung wird aber nicht durchs Thermometer angegeben, denn sie umfasst in der kurzen Zeit nur die äusseren Schichten des Körpers. Die beobachtete Temperatur ist demnach immer zu hoch, aber die Grösse des dadurch entstehenden Fehlers lässt sich schwerlich berechnen, weil er von der Form des Gefässes, von der Temperaturdifferenz, von der Leitungsfähigkeit und Beweglichkeit der Flüssigkeit und von der Empfindlichkeit des Thermometers abhängig ist. Selbst wenn man, wie andererseits vorgeschlagen, den erhitzten Körper als Thermometer benutzt, und die Temperatur durch den Stand der Flüssigkeit in der schmalen Röhre des thermometerähnlichen Gefässes bestimmt, ist der Fehler nicht zu umgehen; denn die Abkühlung des Gefässes, wodurch sein Inhalt vermindert wird, bringt einen höheren Stand der Flüssigkeit in der Röhre und demnach eine scheinbar höhere Temperatur hervor. Die Correction für den Finfluss der Lufttemperatur aufs Calorimeter lässt sich auch schwer genau machen, weil man nicht mit Sicherheit den Punkt bestimmen kann, wo die Temperatur des eingetauchten Körpers sich mit derjenigen des Wassers ausgeglichen hat.

Im Jahre 1870 publicirte Hr. Marignac, kurz nach dem Erscheinen meiner Arbeit, eine grosse Reihe von Messungen der specifischen Wärme wässriger Lösungen, welche fast gleichzeitig mit meinen Untersuchungen, aber nach einer anderen Methode, durchgeführt waren. Hr. Marignac benutzte als Wärmeträger ein erhitztes Thermometer mit grossem Behälter, welches in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht wurde (Arch. des Sciences phys. et natur. 1870). Durch diese Abänderung der älteren Methode war es möglich, die Fehlerquellen auf ein Minimum zu reduciren, und seine Resultate stimmen fast überall mit den meinigen sehr gut überein. Ich werde weiter unten auf diese Uebereinstimmung zurückkommen.

Digitized by Google

I.
Beschreibung der calorimetrischen Methode.

Als ich mich im Jahre 1868 zu der vorliegenden Reihe von Untersuchungen entschloss, unterwarf ich die üblichen Methoden einer genauen Prüfung; da sie alle eine ziemlich grosse Unsicherheit zeigten, entschloss ich mich zu der etwas beschwerlichen, aber genauen Methode, die specifische Wärme der Lösungen durch Erwärmen mittelst einer bekannten Wärmequelle zu bestimmen. Ich wählte hierzu die Verbrennung von Wasserstoff.

Meine Methode besteht demnach darin, dass die zu untersuchende Flüssigkeit in einem etwa 1000 Cubikcentimeter fassenden Calorimeter durch die beim Verbrennen eines bestimmten Volumens Wasserstoff entwickelte Wärme erhitzt wird. Die Dispositionen waren so getroffen, dass die Temperatur der Flüssigkeit um etwa 3 Grad stieg, so dass die Differenz zwischen den Temperaturen der Luft und der Flüssigkeit nur anderthalb Grad betragen konnte; ferner geschah die Verbrennung unter vollkommen constantem Druck, so dass die Temperatursteigung der Zeit völlig proportional war. Die Vortheile dieser Methode sind: dass man nur mit Temperaturen zu thun hat, die derjenigen der Luft sehr nahe liegen, wodurch der Einfluss der Luft schon von vornherein gering ist; dass ferner eben dieser Einfluss sich von selbst compensirt wegen der der Zeit völlig proportionalen Erwärmung, und dass das Resultat die specifische Wärme zwischen sehr engen Temperaturgränzen (3 Grad) ausdrückt, während die Temperaturgränzen der üblichen Methoden 40 bis 50 Grad von einander abstehen.

Der zu dieser Untersuchung benutzte ziemlich complicirte Apparat ist auf Tafel II dargestellt. Es ist *AC* der Wasserstoffentwickelungsapparat; *D* der Reinigungsapparat für den Wasserstoff; *E* der Druckregulator; *HJ* das Gasometer, *K* das Calorimeter, *MN* ein Apparat, der den Sauerstoff zum Verbrennen liefert, und *O* die elektromagnetische Maschine, welche die Bewegung der calorimetrischen Flüssigkeiten bewirkt. Ich werde nunmehr die einzelnen Theile näher beschreiben.

Digitized by Google

Die etwa 5 Pfund Zink enthaltende dreihalsige Flasche *C* ist durch zwei Röhren mit der Flasche *A*, welche ziemlich starke Chlorwasserstoffsäure enthält, verbunden. Durch das untere mit dem Hahn 2 versehene Rohr fliesst die Säure zum Zink, während das obere Rohr den den Ausgleich des Luftdrucks in beiden Gefässen bezweckt. Das entwickelte Gas geht durchs Rohr *d* zum Reinigungsapparat *D*. Das Entleeren der in der Flasche *C* gebildeten Chlorzinklösung und das Eingiessen frischer Säure in die Flasche *A* geschieht, ohne dass die äussere Luft in den Apparat hineindringen kann. Wenn die Chlorzinklösung entleert werden soll, wird der Hahn 5 geschlossen und der Hahn 3 geöffnet; die Lösung wird dann durch den höheren Druck im Apparate durch das gebogene Rohr ins Gefäss *B* getrieben. Beim Eingiessen frischer Säure ins Gefäss *A* wird ebenfalls der Hahn 5 geschlossen, der Hahn 4 geöffnet, um den Druck im Apparat zu vermindern, und alsdann die Säure durchs Rohr *a* zugegossen, indem man dafür Sorge trägt, nicht den Hahn 1 zu öffnen, bevor der Trichter mit Säure gefüllt ist, und ihn nach Füllung der Flasche zu schliessen, während noch die Säure im Trichter steht.

Der Druck, mit welchem der Wasserstoff nach dem Reinigungsapparat geführt wird, beträgt etwa 7 Centimeter Quecksilberdruck und wird durchs Manometer *c* angegeben. Der Reinigungsapparat besteht aus vier Glasröhren, jede an zwei Stellen verengt, und einem Kugelapparat mit drei Kugeln entsprechend.

Der Druckregulator *E* ist ein an der Gasleitung *e* angebrachtes unten offenes und etwas umgebogenes Rohr, das in dem mit Wasser gefüllten hohen Cylinder *E* hineintaucht. Dieser Apparat bewirkt, dass alle folgenden Theile des Apparats keinen höheren Druck empfangen können, als dem Wasserdruck entspricht, selbst wenn die Gasentwickelung rascher vor sich geht, als es der Gasconsum erfordert.

Die Apparate *H* und *J* bilden das Gasometer und haben den doppelten Zweck, erstens den zum Verbrennen bestimmten Wasserstoff genau abzumessen und ihn dann später zum Calorimeter fortzubewegen. Die Glasgefässe *H* und *J* communiciren mit einander sowohl oben als unten; oben durchs Rohr *feg*, welche Verbindung durch den Hahn 11 unterbrochen werden kann, unten durchs Rohr *h*, das sich in zwei Röhren theilt und

Digitized by Google

in das Gefäss *J* als *i* und *k* hineintritt, welche jede für sich durch die Hähne 9 und 10 abgesperrt werden können. Die Gefässe *H* und *J* enthalten soviel Wasser, als etwa der Hälfte ihres Inhaltes entspricht. Wenn das Gas abgemessen werden soll, ist das Gefäss *J* voll Wasser bis zu einer Marke an der Röhre *g*, während das Wasser im Gefäss *H* eben die Röhre *f* schliesst. Es ist oben der Hahn 11 geöffnet und 12 geschlossen, unten der der Hahn 9 geöffnet und 10 geschlossen. Das Gas tritt alsdann aus der Röhre *e* durch den Hahn 11 und die Röhre *g* in den Behälter *J*; das Wasser wird aus *J* durch die Röhre *k*, den Hahn 9 und die Röhre *h* in das Gefäss *H* getrieben; die in diesem Gefäss sich befindende Luft entweicht durch den zweckmässig geöffneten Hahn 7. Wenn das Wasser aus dem Gefäss *J* so weit ausgetrieben ist, als es die Röhre *k* erlaubt, werden die Hähne 7, 9 und 11 wieder geschlossen. Das sich fortwährend entwickelnde Gas dringt dann durch den Druckregulator *E* in die Atmosphäre hinaus. Soll das Gas zum Calorimeter geführt werden, so werden die Hähne 12 und 13 geöffnet, wodurch der Druck des Gases derjenige der Atmosphäre wird, indem der Ueberschuss an Gas entweicht. Alsdann wird der Hahn 10 geöffnet; das sich entwickelnde Gas tritt nun aus den Röhren *e* und *f* in das Gefäss *H* hinein, steigt durchs Wasser zum oberen Theil hinauf und drückt das Wasser durch die Röhre *h*, den Hahn 10 und die Röhre *i* in das Gefäss *J* hinein, und das in diesem Behälter sich befindende Gas entweicht dann durch die Röhre *g* zum Calorimeter. Sobald das Wasser im Gefäss *J* die Marke an der Röhre *g* erreicht hat, schliesst man die Hähne 12 und 10, und das sich entwickelnde Gas entweicht wieder durch den Druckregulator. Der Apparat ist nun ganz in derselben Stellung wie vorher; man füllt wieder das Gefäss *J* wie vorher durch Oeffnen der Hähne 11, 9 und 7 in der angegebenen Ordnung u. s. w.

Die Behälter *H* und *J* befinden sich in den grossen Glascylindern *F* und *G*, die ganz mit Wasser angefüllt sind und den Zweck haben eine constante Temperatur in den inneren Behältern *H* und *J* zu erhalten. Die Temperatur des Wassers aller vier Behälter wird auf diejenige der Luft gebracht; da ich durch zweckmässige Einrichtung meines Arbeitslocales die Lufttemperatur stundenlang auf eine bestimmte, kaum um ein Zehntel Grad

Digitized by Google

differirende Temperatur erhalten kann, ändert sich die Temperatur des Wasserstoffs im Behälter *J* den Arbeitstag hindurch nicht. Um das Wasser der Behälter *H* und *J* beim Beginn der Versuche auf die bestimmte Temperatur zu bringen, gewöhnlich 18° C., ist der Hahn 8 angebracht. Beim Oeffnen dieses Hahnes kann man durch den Druck des sich entwickelnden Gases das Wasser der inneren Gefässe in ein geeignetes Gefäss hinaustreten lassen, wo es auf die gewünschte Temperatur gebracht wird, und von welchem es durch den hydrostatischen Druck wieder in die Gefässe *H* und *J* hineinläuft. Die Temperatur des Wassers der äusseren Behälter wird durch die Thermometer *m* und *n*, und diejenige der inneren Behälter und des Wasserstoffs durch das im Behälter *J* angebrachte Thermometer *o* beobachtet. Durch die Rührvorrichtung *l* wird das Wasser des grossen Cylinders *G* stets in Bewegung gehalten.

Wie man leicht aus der Zeichnung ersieht, strömt der Wasserstoff unter völlig constantem Druck zum Calorimeter; durch den Druckregulator *E* wird nämlich der Druck in der Röhre *e* stets constant gehalten, indem die Gasentwickelung so beschleunigt wird, dass stets einige Luftblasen aus dem Regulator entweichen. Ist aber der Druck in der Röhre *e* constant, so wird auch die Geschwindigkeit, mit welcher das Wasser aus dem Behälter *H* in den Behälter *J* hineinströmt, constant. Es muss nämlich der das Wasser des Behälters *H* verdrängende Wasserstoff aus dem unteren Ende der Röhre *f* entweichen, während das Wasser durch das obere Ende des Rohres *i* in den Behälter *J* hineinströmt; da der verticale Abstand dieser beiden Röhrenmündungen constant bleibt, wird die Geschwindigkeit des in *J* einströmenden Wassers constant; es ist das Mariotte'sche Gefäss in etwas abgeänderter Form. Die Geschwindigkeit der Wasserströmung lässt sich von Anfang an durch die Druckhöhe des Wassers im Regulator *E* reguliren; bei demselben Wasserstand in *E* bleibt demnach die Geschwindigkeit des aus dem Behälter *J* ausströmenden Wasserstoffs völlig unverändert, nicht allein während des einzelnen Versuches, sondern für alle Versuche, die mit dem Apparat bei gegebenem Wasserstand in *E* ausgeführt werden. Daraus resultirt, erstens dass die Temperaturerhöhung im Calorimeter der Zeit völlig proportional wird und

Digitized by Google

zweitens dass alle Versuche genau dieselbe Zeit dauern. Alle Correctionen wegen Ausstrahlung oder Wärmebewegung zwischen dem Calorimeter und der Luft fallen demnach von selbst hinweg, wenn die Anfangstemperatur um die Hälfte der Temperatursteigung unterhalb der Lufttemperatur gewählt wird.

Die Verbrennung des Wasserstoffs im Calorimeter geschieht mittelst Sauerstoff; dieser wird dem Calorimeter mit völlig geregelter Geschwindigkeit durch den Apparat *MN* zugeführt, der ebenfalls ein Mariotte'sches Gefäss in abgeänderter Form darstellt. Die beiden grossen Glasbehälter sind unter sich durch zwei Röhren *qr* und *st* mit einander verbunden. Soll der Sauerstoff aus dem Behälter *M* zum Calorimeter geführt werden, so sind die Hähne 15 und 16 geschlossen, die Hähne 14, 17 und 18 aber offen. Das Wasser des Behälters *N* bewegt sich durch die heberförmige Röhre *st* nach *M*, wo es durch die Luft des Behälters hinunterfällt. Die atmosphärische Luft dringt durch den Hahn 17 und die Röhre *r* in den Behälter *N*, wo sie durch das Wasser emporsteigt; das Zufliessen des Wassers zum Behälter *M* geschieht demnach mit constanter Geschwindigkeit, die durch die Höhe der Flasche *N* bestimmt wird; durch die Schraube *u* wird sie von Anfang an so hoch gestellt, dass die Ausströmung des Sauerstoffs die für den Wasserstoff nöthige Menge liefert.

Der Wasserstoffapparat giebt demnach stets in derselben Zeit dieselbe Menge Wasserstoff und der Sauerstoffapparat ebenfalls stets eine constante Menge Sauerstoff in derselben Zeit, und es ist also an diesen Theilen des Apparats durchaus Nichts zu ändern, wenn sie ein für alle Mal genau regulirt sind.

Wenn der Behälter *M*, der die für einen Arbeitstag nöthige Menge Sauerstoff enthält, nach Entleerung wieder mit Sauerstoff gefüllt werden soll, schliesst man die Hähne 14, 17 und 18, öffnet den Hahn 15, der zum Sauerstoffgasometer führt, und dann den Hahn 16, der mit dem Wasseraspirator verbunden ist. Es wird demnach die Luft des Behälters *N* durch den Aspirator ausgesaugt, das Wasser des Behälters *M* steigt durch *qr* in *N* über, und der Sauerstoff des Gasometers geht durch Hahn 15 in den Behälter *M* hinein. Wenn dieser wieder mit Sauerstoff gefüllt worden ist, schliesst man die Hähne 15 und 16, öffnet Hahn 17

Digitized by Google

und 18, und der Apparat ist dann genau in derselben Lage wie vorher; sobald der Hahn 14 geöffnet wird, entweicht der Sauerstoff wieder mit derselben Geschwindigkeit zum Calorimeter.

Das Calorimeter *K* ist von derselben Construction, wie ich es stets benutzte. Zwei concentrische Cylinder von dünnem Messingblech, von welchen der äussere etwa 4 Centimeter grösser im Durchmesser ist als der andere, bilden die äussere Hülle des Calorimeters, das durch einen auf den kleineren Cylinder hinunterfallenden Deckel geschlossen wird. In der Mitte dieser Hülle steht das calorimetrische Gefäss, welches etwa 1 Liter gross ist; die Entfernung zwischen der Wand dieses Gefässes und der des Cylinders beträgt etwa 4 Centimeter. Das calorimetrische Gefäss ist von stark vergoldetem, dünnem Kupferblech gefertigt, und die in demselben befindliche Verbrennungskammer ist aus vergoldetem Silber; diese ist unten luftdicht mit dem calorimetrischen Gefäss zusammengeschliffen und hat eine etwas conische Oeffnung von 12 bis 14 Millimeter Durchmesser; oben communicirt der Verbrennungsraum mittelst einer engen Röhre mit der Luft. Im calorimetrischen Gefäss befindet sich die übliche Mischungsvorrichtung *v* und das Thermometer, welches in der Zeichnung nicht angegeben ist; das Gefäss ist mit einer ganz dünnen, vergoldeten Platte, welche die nöthigen Oeffnungen für das Thermometer, die Drähte der Mischungsvorrichtung und das Rohr des Verbrennungsraumes enthält, geschlossen.

Die Gase treten ins Calorimeter von unten ein und zwar durch eine 15 Centimeter lange Glasröhre, die oben und unten durch Kautschuckpfropfen geschlossen ist; diese haben jede zwei Löcher, durch welche zwei ganz dünne Glasröhren von etwa 2 Millimeter Oeffnung hindurchgehen. Die eine dieser Röhren ist mit dem Wasserstoffapparat, die andere mit dem Sauerstoffapparat verbunden; erstere hat am oberen Ende eine dünne eingeschmolzene Platinröhre von etwa 1 Centimeter Länge und 1 Millimeter Oeffnung, die, etwa 5 Millimeter weiter als die Sauerstoffröhre, in den Verbrennungsraum hineintritt; das Gewicht dieser Platinröhre beträgt nur 2 Decigramm. Der obere Kautschuckpfropfen, aus welchem die beiden Röhren hervortreten, ist sphärisch abgeschliffen, so dass er durch einen leisen Druck die untere Oeffnung des Verbrennungsraumes schliesst.

Digitized by Google

Der Wasserstoff tritt mit Wasserdampf gesättigt, hingegen der Sauerstoff, der durchs Kalirohr L strömt, trocken ins Calorimeter ein.

Der Versuch wird folgendermaassen angestellt: Der Behälter J wird mit Wasserstoff auf die angegebene Weise gefüllt, und dann die für die Füllung geöffneten Hähne 7, 9 und 11 geschlossen. Im calorimetrischen Gefässe wird die zu untersuchende Flüssigkeit abgewogen und zwar ein solches Gewicht derselben, welches etwa 900 Cc. ausmacht. Das Gefäss wird auf seinen Platz im Calorimeter gestellt, die Mischungsvorrichtung eingesetzt, die Deckel aufgelegt und das Thermometer eingesteckt. Alsdann wird die elektromagnetische Maschine O in Bewegung gesetzt und das Rohr x mit den Gasleitungen in die Oeffnung des Calorimeters gebracht. Man öffnet den Hahn 14 und lässt den Sauerstoff in den Verbrennungsraum eintreten, um die Luft zu verdrängen. Es wird dann die Temperatur der Flüssigkeit mittelst des Fernrohrs des 2 Meter entfernten Kathetometers abgelesen. Weiter wird der Hahn 12 geöffnet. Am Wassermanometer p zeigt sich dann ein Druck von etwa 40 Centimetern. Man nimmt alsdann das Rohr x aus dem Calorimeter heraus, öffnet den Hahn 13 ein wenig, zündet den ausströmenden Wasserstoff an, und beobachtet das Manometer p. Sobald der Druck auf ein Centimeter herabgesunken ist, führt man das Rohr x mit der nun äusserst schwach brennenden Wasserstoffflamme ins Calorimeter hinein, indem man gleichzeitig den Hahn 10 öffnet. Endlich wird der Hahn 13 ganz geöffnet, und die Verbrennung des Wasserstoffs geht nun mit der geregelten Geschwindigkeit vor sich. Man richtet sich so ein, dass das Hineinbringen der Flamme ins Calorimeter eine halbe Minute nach dem Ablesen des Thermometers geschieht. Etwa $4^1/_2$ Minuten später, immer genau in demselben Zeitintervall, steht das Wasser des Behälters J bei der Marke am Rohr g: man schliesst dann die Hähne 12 und 14, und eine halbe Minute später wird das Thermometer abgelesen; der Versuch ist dann beendet. Man füllt nun auf angegebene Weise wieder den Behälter J mit Wasserstoff, nimmt das Rohr x aus dem Calorimeter heraus, öffnet dieses, giesst die Flüssigkeit aus dem Behälter und wägt alsdann eine neue Portion der Flüssigkeit ab, um einen neuen Versuch auf die eben angegebene Weise zu machen.

Digitized by Google

Der Apparat arbeitet demnach fortwährend, indem das Gefäss J sich mit Wasserstoff füllt, während die Theile des Calorimeters getrennt und wieder zusammengestellt werden. Obgleich der ganze Apparat ziemlich complicirt ist, sind doch die einzelnen Theile so zweckmässig geordnet, dass die ganze Manipulation von mir allein, ohne fremde Hülfe vorgenommen werden konnte.

Die Genauigkeit der Methode ist von folgenden Umständen abhängig. Das Volumen des verwendeten Wasserstoffs muss genau abgemessen werden; durch die Disposition des Apparates ist die Genauigkeit des Abmessens grösser als $^1/_2$ pro Mille; wäre nun die Temperatur und der Luftdruck stets gleich, würde die Verbrennung stets dieselbe Wärmemenge entwickeln; dieses ist aber nicht der Fall, und es wird deshalb durch eine grössere Reihe von Versuchen die Wärmeentwickelung bei verschiedenem Luftdruck und den Temperaturen in der Nähe von 18° C. bestimmt; die also erhaltenen Werthe für denselben Luftdruck und dieselbe Temperatur berechnet, zeigen keine Differenzen vom Mittel, die 2 pro Mille übersteigen; dieses ist demnach die Fehlergrenze der Methode. Der Einfluss der Lufttemperatur wird, wie schon oben entwickelt, sich selbst völlig compensiren, wenn die Temperatur der Flüssigkeit beim Anfang des Versuches um die Hälfte der Temperatursteigung unterhalb derjenigen der Luft liegt, was leicht zu erreichen ist. Ferner ist die Genauigkeit der Resultate von der Beschaffenheit der Röhre abhängig, an deren Mündung der Wasserstoff verbrennt. In meinem Apparat ist die Röhre aus sehr dünnem Glas mit einer eingeschmolzenen ebenfalls sehr dünnen Platinröhre, deren Gewicht nur 0,2 Gr. beträgt. Dadurch wird die Wärmeableitung durch das Brennrohr vollständig beseitigt und die Abkühlung des Brenners nach beendetem Versuch eine fast momentane, so dass die Temperatur des Calorimeters nach einigen Secunden sich nicht mehr ändert. Die Anwendung einer metallenen Brennröhre, wie sie Favre und Silbermann in ihren Versuchen über die Verbrennung des Wasserstoffs benutzt haben, ist unzulässig, weil diese sich stark erwärmt und nur langsam die Wärme wieder abgiebt.

Die Bestimmung der normalen Wärmeentwickelung und die Berechnung des Versuches geschieht folgendermaassen. Das Calorimeter wird mit 900 Gramm Wasser gefüllt und der Versuch,

Digitized by Google

wie oben angegeben, ausgeführt. Ist das calorische Aequivalent des Calorimeters gleich a, die beiden beobachteten Temperaturen t_1 und t_2, so ist die entwickelte Wärme

$$C = (900 + a)(t_2 - t_1) \ldots \ldots \ldots \quad (1).$$

Ist nun der Luftdruck während des Versuches B, die Temperatur des Wasserstoffs T, die Spannung der Wasserdämpfe bei dieser Temperatur b, bei 18^0 aber β, dann lässt sich die Wärmeentwickelung berechnen, welche bei normalem Luftdruck, 760^{mm}, und bei der für die Versuche normale Temperatur 18^0 C. stattfinden würde. Nennen wir die normale Wärmeentwickelung C', so hat man

$$C' = \frac{1 + \alpha T}{1 + \alpha . 18} \cdot \frac{760 - \beta}{B - b} C \ldots \ldots \ldots \quad (2).$$

Durch eine grössere Anzahl übereinstimmender Versuche ist C' mit der nöthigen Genauigkeit bestimmt worden.

Wenn nun C' einmal bestimmt worden ist, folgt die specifische Wärme der untersuchten Flüssigkeiten in folgender Weise aus den Versuchen. Es bezeichnen T, B, b, β, C und C' dieselben Grössen wie oben, und es ist demnach die im Versuch entwickelte Wärmemenge durch die Formel (2) gegeben, nämlich:

$$C = \frac{1 + \alpha . 18}{1 + \alpha T} \cdot \frac{B - b}{760 - \beta} C' \ldots \ldots \ldots \quad (3).$$

Um die Berechnung zu umgehen, kann man sich ein für alle mal eine Tabelle construiren, die die Werthe von C für wechselndes B und T angiebt.

Ist ferner A das Gewicht der zu untersuchenden Flüssigkeit, a das calorische Aequivalent des Calorimeters und q die gesuchte specifische Wärme, so hat man ferner

$$C = (A q + a)(t_2 - t_1)$$

oder

$$q = \frac{1}{A}\left(\frac{C}{t_2 - t_1} - a\right) \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

wo t_2 und t_1 die beiden beobachteten Temperaturen des Calorimeters bezeichnen.

Digitized by Google

II.
Das Detail der Versuche.

In allen folgenden Tabellen ist die Bedeutung der Buchstaben die folgende:

B ist der Luftdruck in Millimetern auf 0° reducirt;

T die Temperatur des Wasserstoffs;

C die beim Luftdruck *B* und der Temperatur *T* des Wasserstoffs beim Verbrennen erzeugte Wärmemenge;

A das Gewicht der zu untersuchenden Flüssigkeit in Grammen;

t die Temperatur der Luft;

t_1 die Temperatur des Calorimeters beim Beginne des Versuches;

t_2 die Temperatur des Calorimeters beim Schluss des Versuches;

q die resultirende specifische Wärme der Flüssigkeit;

a das calorische Aequivalent des Calorimeters oder 24 Gramm,

I. Bestimmung der durch die Verbrennung hervorgerufenen Wärme.

Bei diesen Versuchen wurde das Calorimeter mit destillirtem Wasser gefüllt, dessen Gewicht $A = 900$ Gramm beträgt; der calorimetrische Werth des gefüllten Calorimeters ist demnach $A + a = 924$ Gramm. Es bezeichnet ferner C' die Wärmemenge, welche entwickelt werden würde, wenn die Temperatur des Wasserstoffs 18° und sein Luftdruck 760 mm gewesen wäre.

No.	*B*	*T*	*t*	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	C'
	mm	0	0	0	0	0	
1	762,9	17,8	18,4	17,054 16,850	19,940 19,725	2,886 2,875	2649c
2	765,3	19,2	19,0	17,418 18,108	20,294 20,970	2,876 2,862	2647
3	758,8	19,7	18,8	17,370 17,297	20,200 20,137	2,830 2,840	2645
4	761,0	18,8	18,7	17,248 17,269	20,107 20,138	2,859 2,869	2653

Digitized by Google

No.	B	T	t	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	C'
	mm	0	0	0	0	0	
5	754,6	18,0	18,2	16,900 16,965	19,748 19,818	2,848 2,853	2653
6	755,8	18,0	18,0	16,356 16,510 16,613	19,210 19,354 19,458	2,854 2,844 2,845	2646
7	755,9	18,1	18,1	16,739 16,755	19,591 19,601	2,852 2,846	2649

Die Berechnung der Versuche geschieht nach den oben sub 1 und 2 angegebenen Formeln

$$C' = \frac{1 + \alpha T}{1 + \alpha . 18} \cdot \frac{760 - 15,4}{B - b} (t_2 - t_1) . 924$$

worin b die Spannung der Wasserdämpfe bei der Temperatur T bezeichnet. Das Mittel aus sämmtlichen Verhuchen ist,

$$C' = 2649^c$$

und die Abweichungen vom Mittel betragen + 4 bis — 4° im Maximum oder 1,5 pro Mille.

Die folgenden Versuche sind nun ganz in derselben Weise wie die Versuche No. 1 bis 7 angestellt worden, nur dass das Calorimeter nicht destillirtes Wasser, sondern wässrige Lösungen verschiedener chemischen Verbindungen in sehr verschiedenen Concentrationsgraden enthielt. Die Zusammensetzung der Flüssigkeiten ist in Molecularformeln angegeben. Die Berechnung der specifischen Wärme der Flüssigkeit q geschieht in allen Fällen nach den oben sub 3 und 4 gegebenen Formeln. Das Detail der Versuche, deren Resultate ich unten näher betrachten werde, ist folgendes:

2. Schwefelsäure. $SO_3 + nH_2O$.

No.	n	A	t	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	B	T	C	q
		gr	0	0	0	0	mm	0	c	
8	5	1350	18,3	16,499 16,716	19,978 20,185	3,479 3,469	757,8	18,0	2641	0,545
9	10	1160	17,6	16,489 16,610	19,645 19,777	3,156 3,167	758,3	18,0	2642	0,700

Digitized by Google

No.	n	A	t	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	B	T	C	q
		gr	0	0	0	0	mm	0	c	
10	10	1160	16,8	15,292 15,392	18,472 18,567	3,180 3,175	762,8	17,8	2662	0,701
11	20	1100	18,0	16,568 16,697	19,452 19,551	2,844 2,854	758,3	18,0	2642	0,821
12	20	1100	16,6	15,334 15,356	18,204 18,225	2,870 2,869	763,3	17,9	2661	0,821
13	50	970	17,9	16,550 16,642	19,444 19,524	2,894 2,882	758,3	18,0	2642	0,918
14	50	970	16,6	15,252 15,320	18,160 18,230	2,908 2,910	763,6	18,0	2661	0,919
15	100	930	16,6	15,253 15,276	18,163 18,199	2,910 2,923	762,8	17,7	2662	0,956
16	200	930	16,6	15,246 15,360	18,106 18,208	2,860 2,848	762,3	17,7	2661	0,977

3. Salpetersäure. $NO_3H + nH_2O$.

No.	n	A	t	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	B	T	C	q
17	10	1050	18,2	16,589 16,650	19,768 19,830	3,179 3,180	758,3	18,3	2639	0,768
18	20	990	18,1	16,506 16,570	19,542 19,603	3,036 3,033	752,7	18,0	2623	0,849
19	50	960	18,1	16,577 16,640	19,443 19,499	2,866 2,859	752,7	18,0	2623	0,930
20	100	930	18,1	16,611 16,671	19,462 19,525	2,851 2,854	752,7	18,0	2623	0,963
21	200	915	18,1	16,840 16,550	19,680 19,398	2,840 2,848	752,7	18,0	2623	0,982

4. Chlorwasserstoffsäure. $HCl + nH_2O$.

No.	n	A	t	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	B	T	C	q
22	10	1000	18,3	16,590 16,621	20,003 20,039	3,413 3,418	758,3	18,3	2639	0,749
23	20	950	18,1	16,471 16,548	19,608 19,689	3,137 3,141	752,7	18,0	2623	0,855
24	50	935	18,3	16,827 16,888	19,776 19,842	2,949 2,954	756,8	17,8	2642	0,932

Digitized by Google

No.	n	A	t	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	B	T	C	q
		gr	°	°	°	°	mm	°	°	
25	100	915	18,4	17,207 16,964	20,117 19,882	2,910 2,918	756,8	17,9	2641	0,964
26	200	905	18,5	17,080 17,127	19,983 20,030	2,903 2,903	756,8	18,0	2640	0,979

5. Weinsäure. $C_4H_6O_6 + nH_2O$.

No.	n	A	t	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	B	T	C	q
27	10	1150	18,3	16,882 16,702	19,905 19,718	3,023 3,016	762,9	17,8	2661	0,745
28	25	1040	19,0	18,010 17,446	20,907 20,352	2,897 2,906	765,3	19,2	2653	0,856
29	50	1000	18,8	17,213 17,142	20,022 19,950	2,809 2,808	758,9	19,7	2626	0,911
30	100	935	18,8	17,368 17,262	20,244 20,132	2,876 2,870	758,9	19,7	2626	0,952
31	200	935	19,1	17,862 17,558	20,692 20,398	2,830 2,840	765,3	19,2	2653	0,975

6. Natriumhydrat. $NaOH + nH_2O$.

No.	n	A	t	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	B	T	C	q
32	7½	1145	17,2	15,787 15,910	18,438 18,552	2,651 2,642	753,3	17,9	2629	0,847
33	15	1060	16,9	15,371 15,360	18,124 18,100	2,753 2,740	751,3	17,5	2623	0,878
34	30	970	16,9	15,450 15,654	18,320 18,515	2,870 2,861	751,3	17,5	2623	0,919
35	50	940	16,9	15,584 15,655	18,468 18,540	2,884 2,885	751,3	17,5	2623	0,942
36	100	920	18,2	16,528 16,616	19,440 19,524	2,912 2,908	762,9	17,8	2661	0,968
37	200	910	18,2	16,570 16,614	19,464 19,515	2,894 2,901	762,9	17,8	2661	0,983

7. Kaliumhydrat. $KOH + nH_2O$.

No.	n	A	t	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	B	T	C	q
38	30	985	18,1	16,703 16,560	19,675 19,540	2,972 2,980	757,4	17,9	2640	0,876
39	50	955	18,1	16,651 16,700	18,588 19,638	2,937 2,938	758,3	18,3	2639	0,916

Digitized by Google

No.	n	A	t	t_1	t_2	t_2-t_1	B	T	C	q
		gr	0	0	0	0	mm	0	°	
40	100	925	18,1	16,536 16,650	19,442 19,564	2,906 2,914	758,3	18,3	2639	0,954
41	200	910	18,3	16,822 16,717	19,741 19,642	2,919 2,915	765,3	18,3	2663	0,975

8. Ammoniumhydrat. $NH_4 . OH + nH_2O$.

No.	n	A	t	t_1	t_2	t_2-t_1	B	T	C	q
42	30	900	18,1	16,681 16,656	19,540 19,510	2,859 2,854	755,9	18,1	2633	0,997
43	50	900	18,1	16,556 16,462	19,415 19,318	2,859 2,856	757,4	17,9	2639	0,999
44	100	900	18,1	16,454 16,483	19,310 19,343	2,856 2,860	757,4	17,9	2639	0,999

9. Chlornatrium. $NaCl + nH_2O$.

No.	n	A	t	t_1	t_2	t_2-t_1	B	T	C	q
45	10	1100	18,2	16,918 17,045	19,908 20,028	2,990 2,983	765,9	18,0	2669	0,791
46	20	1020	18,2	16,660 17,035	19,577 19,961	2,917 2,926	757,8	18,0	2641	0,863
47	30	1000	18,2	16,675 16,776	19,574 19,686	2,899 2,910	766,0	18,0	2669	0,895
48	50	950	18,0	16,691 16,815	19,654 19,784	2,963 2,969	773,0	18,0	2695	0,931
49	100	929,2	19,1	17,836 17,454	20,714 20,339	2,878 2,885	761,7	18,8	2645	0,962
50	200	925	18,2	16,860 16,952	19,732 19,829	2,872 2,877	765,8	18,0	2669	0,978

10. Chlorkalium. $KCl + nH_2O$.

No.	n	A	t	t_1	t_2	t_2-t_1	B	T	C	q
51	15	1050	18,5	16,868 16,922	20,114 20,164	3,246 3,242	765,8	18,0	2669	0,761
52	30	1000	18,0	16,706 16,805	19,795 19,901	3,089 3,096	775,3	18,0	2703	0,850
53	50	970	18,0	16,747 16,748	19,751 19,741	3,004 2,993	775,3	18,0	2703	0,904
54	100	950	18,0	16,643 16,863	19,565 19,788	2,922 2,925	775,3	18,0	2703	0,948
55	200	940	19,0	17,741 17,849	20,573 20,678	2,832 2,829	763,3	18,8	2650	0,970

Digitized by Google

11. Chlorammonium. $NH_4Cl + nH_2O$.

No.	n	A	t	t_1	t_2	t_2-t_1	B	T	C	q
		gr	0	0	0	0	mm	0	c	
56	7½	990	18,3	17,169 16,171	20,617 19,615	3,448 3,444	767,9	17,9	2678	0,760
57	10	960	18,3	16,764 16,805	20,184 20,234	3,420 3,429	757,8	18,1	2640	0,778
58	25	963	18,3	16,990 16,940	20,013 19,970	3,023 3,030	757,8	18,1	2640	0,881
59	50	920	18,3	16,602 16,480	19,588 19,458	2,986 2,978	757,9	18,0	2641	0,937
60	100	927	19,0	17,560 17,644	19,441 19,515	2,881 2,871	761,7	18,8	2645	0,966
61	200	923	18,2	16,848 17,010	19,672 19,842	2,824 2,832	754,6	18,0	2630	0,982

12. Salpetersaures Natron. $NaNO_3 + nH_2O$.

No.	n	A	t	t_1	t_2	t_2-t_1	B	T	C	q
62	10	1160	18,1	16,596 16,714	19,474 19,600	2,878 2,886	757,4	17,9	2641	0,769
63	25	1030	18,5	17,048 17,052	19,904 19,912	2,856 2,860	751,3	18,9	2609	0,863
64	50	985	19,3	17,860 17,885	20,728 20,758	2,868 2,873	763,3	18,8	2650	0,918
65	100	940	17,2	15,761 15,839	18,621 18,695	2,860 2,856	754,3	17,9	2626	0,950
66	200	920	18,2	16,791 16,711	19,653 19,570	2,862 2,859	756,8	18,3	2634	0,975

13. Salpetersaures Kali. $KNO_3 + nH_2O$.

No.	n	A	t	t_1	t_2	t_2-t_1	B	T	C	q
67	25	1050	16,8	15,222 15,340	18,173 18,288	2,951 2,948	758,8	17,6	2650	0,832
68	50	1000	18,2	16,649 16,785	19,504 19,646	2,855 2,861	759,3	18,2	2643	0,901
69	100	950	18,2	16,715 16,692	19,593 19,568	2,878 2,876	759,3	18,2	2643	0,942
70	200	920	18,2	16,880 16,907	19,772 19,804	2,892 2,897	759,3	18,2	2643	0,966

Digitized by Google

14. Salpetersaures Ammoniak. $NH_4NO_3 + nH_2O$.

No.	n	A	t	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	B	T	C	q
		gr	0	0	0	0	mm	0	c	
71	5	1050	18,3 18,2	16,810 16,680	20,215 20,123	3,405 3,443	739,2 746,7	17,4 18,2	2583 2598	0,699 0,696
72	20	1000	18,5	17,003 16,872	20,050 19,926	3,047 3,054	772,9	18,1	2694	0,859
73	50	980	18,0	16,735 16,650	19,652 19,562	2,917 2,912	765,8	18,0	2669	0,929
74	100	940	18,0	16,852 16,568	19,686 19,400	2,834 2,832	754,8	18,0	2631	0,962

15. Kohlensaures Natron. $Na_2CO_3 + nH_2O$.

No.	n	A	t	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	B	T	C	q
75	50	1000	18,0	16,653 16,850	19,465 19,654	2,812 2,804	739,2	17,4	2583	0,896
76	100	953	18,1	16,622 16,660	19,470 19,513	2,848 2,853	746,7	18,0	2602	0,933
77	200	926,5	18,1	16,706 16,743	19,560 19,598	2,854 2,855	746,7	18,1	2600	0,958

16. Schwefelsaures Natron. $Na_2SO_4 + nH_2O$.

No.	n	A	t	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	B	T	C	q
78	65	1000	18,4	16,969 17,105	19,904 20,050	2,935 2,945	772,9	18,0	2694	0,892
79	100	971	18,0	16,592 16,348	19,500 19,258	2,908 2,910	765,8	18,0	2669	0,920
80	200	925	18,5	17,018 16,991	19,929 19,906	2,911 2,915	761,0	18,8	2642	0,955

17. Schwefelsaures Ammoniak. $N_2H_8SO_4 + nH_2O$.

No.	n	A	t	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	B	T	C	q
81	30	1000	18,3	16,920 17,052	20,120 20,242	3,200 3,190	772,9	18,0	2694	0,820
82	50	1000	18,2	16,844 16,904	19,824 19,885	2,980 2,981	765,8	18,0	2669	0,871
83	100	960	18,2	16,574 16,588	19,502 19,516	2,928 2,928	765,8	18,0	2669	0,924
84	200	933	18,7	17,211 17,277	20,089 20,152	2,878 2,875	761,0	18,8	2642	0,959

Digitized by Google

18. Schwefelsaures Magnesia. $MgSO_4 + nH_2O$.

No.	n	A	t	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	B	T	C	q
		gr	0	0	0	0	mm	0	0	
85	20	1150	18,1	16,643	19,643	3,000	757,4	17,9	2641	0,745
86	20	1200	19,0	17,494 17,543	20,386 20,432	2,892 2,889	763,3	18,8	2650	0,744
87	50	1020	18,6	17,004 17,036	19,914 19,948	2,910 2,912	751,3	18,9	2609	0,855
88	50	1015	18,2	16,640 16,670	19,585 19,616	2,945 2,946	758,3	18,3	2639	0,859
89	100	960	18,5	16,943 16,958	19,827 19,841	2,884 2,883	751,3	18,9	2609	0,917
90	200	930	18,6	16,897 16,860	19,760 19,734	2,863 2,874	751,3	18,9	2609	0,952

19. Essigsaures Natron. $NaC_2H_3O_2 + nH_2O$.

No.	n	A	t	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	B	T	C	q
91	20	1000	17,0	15,684 15,650	18,577 18,544	2,893 2,894	754,3	17,9	2629	0,884
92	50	980	17,4	15,896 15,975	18,716 18,798	2,820 2,823	763,0	17,8	2662	0,938
93	100	940	17,5	15,948 15,982	18,805 18,843	2,857 2,861	763,0	17,8	2662	0,965
94	200	920	17,5	16,031 16,031	18,892 18,896	2,861 2,865	763,0	17,8	2662	0,983

20. $R + 200\ H_2O$.

No.	R	A	t	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	B	T	C	q
95	K Br	920	18,1	16,860 16,764	19,778 19,686	2,918 2,922	761,3	18,0	2653	0,962
96	Am Br	920	19,2	17,684 17,792	20,577 20,680	2,893 2,888	761,7	18,8	2645	0,968
97	Na J	920	18,1	16,775 16,955	19,715 19,900	2,940 2,945	761,3	18,0	2653	0,954
98	K J	930	18,1	16,864 17,031	19,793 19,952	2,929 2,921	761,3	18,0	2653	0,950

Digitized by Google

No.	R	A	t	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	B	T	C	q
		gr	0	0	0	0	mm	0	c	
99	Am J	920	18,1	16,860 16,968	19,779 19,882	2,919 2,914	761,3	18,0	2653	0,963
100	K_2SO_4	943	18,7	16,957 17,022	19,858 19,929	2,901 2,907	761,0	18,8	2642	0,940
101	$ZnSO_4$	940	18,7	17,131 17,174	20,026 20,062	2,895 2,888	761,0	18,8	2642	0,947
102	$FeSO_4$	935	18,7	17,200 17,130	20,096 20,030	2,896 2,900	761,0	18,8	2642	0,951
103	$CuSO_4$	937	18,7	17,067 17,044	19,951 19,938	2,884 2,894	761,0	18,8	2642	0,953
104	BaN_2O_6	960	18,0	16,506 16,540	19,371 19,404	2,865 2,864	755,8	18,0	2634	9,933
105	PbN_2O_6	980	18,2	16,763 16,868	19,601 19,711	2,838 2,843	754,6	18,0	2629	0,920
106	PbN_2O_6	980	18,1	16,654 16,782	19,505 19,627	2,851 2,845	755,9	18,1	2633	0,919
107	$BaCl_2$	950	18,2	16,928 16,757	19,826 19,643	2,898 2,886	754,6	18,0	2629	0,932
108	$CaCl_2$	927	18,0	16,664 16,309	19,552 19,204	2,888 2,895	755,8	18,0	2634	0,957

Digitized by Google

III.
Tabellarische Zusammenstellung der Resultate.

Aus den oben bestimmten Zahlen für die specifische Wärme der wässrigen Lösungen lässt sich direkt nichts weiter folgern, als dass die specifische Wärme mit steigendem Verdünnungsgrade der Lösung sich allmählich der Einheit nähert. Anders stellt sich aber die Sache, wenn man das Product der specifischen Wärme mit dem Moleculargewicht der Lösung berechnet, denn man kann alsdann die Wärmemenge, welche einerseits die Lösung, anderseits die Bestandtheile derselben für gleiche Erwärmung erfordert, leicht mit einander vergleichen.

Die folgenden Tafeln enthalten deshalb in der ersten Spalte die Anzahl der Wassermolecüle, die als Lösungsmittel für 1 Molecül der Substanz dienen; in der zweiten Spalte die specifische Wärme; in der dritten das Moleculargewicht der Lösung oder correcter, das der chemischen Formel der Lösung entsprechende Gewicht; dieses ist als die Summe der Moleculargewichte der gelösten Substanz und der Lösungsmittel angegeben, weil dadurch die Vergleichung mit den in der vierten Spalte enthaltenen Producten aus diesen Zahlen mit der specifischen Wärme erleichtert wird. Die fünfte Spalte enthält die Anzahl Wärmeeinheiten, um welche das oben gefundene Product grösser ist als die Wärmemenge, welche die als Lösungsmittel dienende Wassermenge zur Erwärmung erfordern würde.

Für sämmtliche Lösungen habe ich auch das specifische Gewicht bestimmt, und ist dies in der sechsten Spalte enthalten; die siebente Spalte enthält dann den Quotient dieser Grösse in das Moleculargewicht der Lösung, oder mit andern Worten das Molecularvolumen der Lösung; die achte Spalte endlich giebt an, um wie viel das Volumen grösser ist als dasjenige des Wassers der Lösung.

Durch diese Zusammenstellung lässt sich gleichzeitig der Einfluss des Verdünnungsgrades auf die Molecularwärme und auf das Molecularvolumen veranschaulichen, und die gegenseitige Relation erkennen.

Digitized by Google

Die in den Tafeln enthaltenen specifischen Wärmen und specifischen Gewichte gelten für die Temperatur von etwa 18° C.

n	Specifische Wärme.	Moleculargewicht.	Molecular-wärme.	Differenz.	Specifisches Gewicht.	Molecular-Volumen.	Differenz.
Schwefelsäure. $SO_3 + nH_2O$							
5	0,545	80 + 90	92,7	+ 2,7	1,4722	115,5	+ 25,5
10	0,700	80 + 180	182,0	+ 2,0	1,2870	202,0	+ 22,0
20	0,821	80 + 360	361,2	+ 1,2	1,1593	379,6	+ 19,6
50	0,918	80 + 900	900	0	1,0692	916,6	+ 16,6
100	0,956	80 + 1800	1797	— 3	1,0355	1815,5	+ 15,5
200	0,977	80 + 3600	3595	— 5	1,0180	3615,4	+ 15,4
Salpetersäure. $NO_3H + nH_2O$.							
10	0,768	63 + 180	186,6	+ 6,6	1,1542	210,5	+ 30,5
20	0,849	63 + 360	359,1	— 0,9	1,0851	389,8	+ 29,8
50	0,930	63 + 900	896	— 4	1,0360	929,5	+ 29,5
100	0,963	63 + 1800	1794	— 6	1,0185	1829,2	+ 29,2
200	0,982	63 + 3600	3597	— 3	1,0094	3629,0	+ 29,0
Chlorwasserstoffsäure. $HCl + nH_2O$.							
10	0,749	36,5 + 180	162,2	— 17,8	1,0832	199,9	+ 19,9
20	0,855	36,5 + 360	338,9	— 21,9	1,0456	379,2	+ 19,2
50	0,932	36,5 + 900	873	— 27	1,0193	918,8	+ 18,8
100	0,964	36,5 + 1800	1770	— 30	1,0100	1818,5	+ 18,5
200	0,979	36,5 + 3600	3561	— 39	1,0052	3617,7	+ 17,7

Digitized by Google

n	Specifische Wärme.	Moleculargewicht.	Molecular-wärme.	Differenz.	Specifisches Gewicht.	Molecular-Volumen.	Differenz.
			Weinsäure. $C_4H_6O_6 + H_2O$.				
10	0,745	150 + 180	246	+ 66	1,2409	265,9	+ 85,9
25	0,856	150 + 450	513	+ 63	1,1229	534,3	+ 84,3
50	0,911	150 + 900	957	+ 57	1,0677	983,4	+ 83,4
100	0,952	150 + 1800	1856	+ 56	1,0358	1882,5	+ 82,5
200	0,975	150 + 3600	3656	+ 56	1,0186	3681,3	+ 81,3
			Natriumhydrat. $NaOH + nH_2O$.				
$7\frac{1}{2}$	0,847	40 + 135	148,2	+ 13,2	1,2576	139,2	+ 4,2
15	0,878	40 + 270	272,2	+ 2,2	1,1450	270,7	+ 0,7
30	0,919	40 + 540	533	— 7	1,0782	537,9	— 2,1
50	0,942	40 + 900	885	— 15	1,0486	896,4	— 3,6
100	0,968	40 + 1800	1781	— 19	1,0246	1795,9	— 4,1
200	0,983	40 + 3600	3578	— 22	1,0124	3594,8	— 5,2
			Kaliumhydrat: $KOH + nH_2O$.				
30	0,876	56 + 540	522	— 18	1,0887	547,5	+ 7,5
50	0,916	56 + 900	876	— 24	1,0550	906,3	+ 6,3
100	0,954	56 + 1800	1770	— 30	1,0284	1804,9	+ 4,9
200	0,975	56 + 3600	3565	— 35	1,0144	3604,1	+ 4,1

Digitized by Google

n	Specifische Wärme.	Moleculargewicht.	Molecular-wärme.	Differenz.	Specifisches Gewicht.	Molecular-Volumen.	Differenz.
Ammoniumhydrat. $NH_4OH + nH_2O$.							
30	0,997	35 + 540	573	+ 33	0,9878	582,1	+ 42,1
50	0,999	35 + 900	934	+ 34	0,9927	941,9	+ 41,9
100	0,999	35 + 1800	1833	+ 33	0,9967	1841,2	+ 41,2
Chlornatrium. $NaCl + nH_2O$.							
10	0,791	58,5 + 180	188,5	+ 8,5	1,1872	200,9	+ 20,9
20	0,863	58,5 + 360	361,0	+ 1,0	1,1033	379,3	+ 19,3
30	0,895	58,5 + 540	536	− 4	1,0718	558,4	+ 18,4
50	0,931	58,5 + 900	892	− 8	1,0444	917,8	+ 17,8
100	0,962	58,5 + 1800	1788	− 12	1,0234	1816,1	+ 16,1
200	0,978	58,5 + 3600	3578	− 22	1,0118	3616,0	+ 16,0
Chlorkalium. $KCl + nH_2O$.							
15	0,761	74,6 + 270	262,4	− 7,6	1,1468	300,4	+ 30,4
30	0,850	74,6 + 540	522,4	− 17,4	1,0800	569,0	+ 29,0
50	0,904	74,6 + 900	881	− 19	1,0496	928,2	+ 28,2
100	0,948	74,6 + 1800	1775	− 25	1,0258	1827,3	+ 27,3
200	0,970	74,6 + 3600	3565	− 35	1,0136	3625,0	+ 25,0

Digitized by Google

n	Specifische Wärme.	Moleculargewicht.	Molecular-wärme.	Differenz.	Specifisches Gewicht.	Molecular-Volumen.	Differenz.
			Chlorammonium. $NH_4Cl + nH_2O$.				
7½	0,760	53,5 + 135	143,3	+ 8,3	1,0718	175,9	+ 40,9
10	0,778	53,5 + 180	181,6	+ 1,6	1,0664	219,0	+ 39,0
25	0,881	53,5 + 450	443,6	− 6,4	1,0314	488,2	+ 38,2
50	0,937	53,5 + 900	893	− 7	1,0167	937,8	+ 37,8
100	0,966	53,5 + 1800	1791	− 9	1,0086	1837,7	+ 37,7
200	0,982	53,5 + 3600	3588	− 12	1,0044	3637,6	+ 37,6
			Salpetersaures Natron. $NaNO_3 + nH_2O$.				
10	0,769	85 + 180	203,8	+ 23,8	1,2474	212,5	+ 32,5
25	0,863	85 + 450	461,7	+ 11,7	1,1137	480,4	+ 30,4
50	0,918	85 + 900	904	+ 4	1,0600	929,2	+ 29,2
100	0,950	85 + 1800	1791	− 9	1,0311	1828,2	+ 28,2
200	0,975	85 + 3600	3593	− 7	1,0160	3627,0	+ 27,0
			Salpetersaures Kali. $KNO_3 + nH_2O$.				
25	0,832	101 + 450	458,4	+ 8,4	1,1228	490,7	+ 40,7
50	0,901	101 + 900	902	+ 2	1,0651	939,8	+ 39,8
100	0,942	101 + 1800	1791	− 9	1,0336	1839,2	+ 39,2
200	0,966	101 + 3600	3575	− 25	1,0173	3638,3	+ 38,3

Digitized by Google

n	Specifische Wärme.	Moleculargewicht.	Molecular-wärme.	Differenz.	Specifisches Gewicht.	Molecular-Volumen.	Differenz.
		Salpetersaures Ammoniak. $NH_4NO_3 + nH_2O$.					
5	0,697	80 + 90	118,7	+ 28,7	1,2046	141,1	+ 51,1
20	0,859	80 + 360	378,0	+ 18	1,0743	409,6	+ 49,6
50	0,929	80 + 900	910	+ 10	1,0331	948,6	+ 48,6
100	0,962	80 – 1800	1808	+ 8	1,0180	1846,8	+ 46,8
		Kohlensaures Natron. $Na_2CO_3 + nH_2O$.					
50	0,896	106 + 900	901	+ 1	1,1131	903,8	+ 3,8
100	0,933	106 + 1800	1778	– 22	1,0593	1799,3	– 0,7
200	0,958	106 + 3600	3550	– 50	1,0306	3596,0	– 4,0
		Schwefelsaures Natron. $Na_2SO_4 + nH_2O$.					
65	0,892	142 + 1170	1170	0	1,1010	1191,6	+ 21,6
100	0,920	142 + 1800	1787	– 13	1,0675	1819,5	+ 19,2
200	0,955	142 + 3600	3574	– 26	1,0350	3615,4	+ 15,4
		Schwefelsaures Ammoniak. $N_2H_8SO_4 + nH_2O$.					
30	0,820	132 + 540	551	+ 11	1,1148	602,8	+ 62,8
50	0,871	132 + 900	899	– 1	1,0774	957,6	+ 57,6
100	0,924	132 + 1800	1785	– 15	1,0420	1854,1	+ 54,1
200	0,959	132 + 3600	3579	– 21	1,0214	3653,8	+ 53,8

Digitized by Google

n	Specifische Wärme.	Moleculargewicht.	Molecular-wärme.	Differenz.	Specifisches Gewicht.	Molecular-Volumen.	Differenz.
Schwefelsaures Magnesia. $MgSO_4 + nH_2O$.							
200	0,744	120 + 360	357	— 3	1,2864	373,1	+ 13,1
20	0,857	120 + 900	874	— 26	1,1253	906,4	+ 6,4
50	0,917	120 + 1800	1761	— 39	1,0649	1803,0	+ 3,0
100	0,952	120 + 3600	3541	— 59	1,0334	3599,8	— 0,2
Essigsaures Natron. $NaC_2H_3O_2 + nH_2O$.							
20	0,884	82 + 360	391	+ 31	1,0993	402,1	+ 42,1
50	0,938	82 + 900	921	+ 21	1,0442	940,4	+ 40,4
100	0,965	82 + 1800	1817	+ 17	1,0230	1839,7	+ 39,7
200	0,983	82 + 3600	3620	+ 20	1,0120	3638,3	+ 38,3
$n + 200H_2O$.							
KBr	0,962	119 + 3600	3578	— 22	1,0236	3633	+ 33
AmBr	0,968	98 + 3600	3580	— 20	1,0154	3642	+ 42
NaJ	0,954	150 + 3600	3578	— 22	1,0318	3634	+ 34
KJ	0,950	166 + 3600	3578	— 22	1,0355	3644	+ 44
AmJ	0,963	145 + 3600	3606	+ 6	1,0248	3654	+ 54
$BaCl_2$	0,932	208 + 3600	3549	— 51	1,0502	3626	+ 26
$CaCl_2$	0,957	111 + 3600	3551	— 49	1,0253	3619	+ 16
K_2SO_4	0,940	174 + 3600	3548	— 52	1,0380	3636	+ 36
$ZnSO_4$	0,947	161 + 3600	3562	— 38	1,0455	3598	— 2
$FeSO_4$	0,951	152 + 3600	3568	— 32	1,0413	3603	+ 3
$CuSO_4$	0,953	159 + 3600	3583	— 17	1,0444	3599	— 1
$BaSO_4$	0,933	261 + 3600	3602	+ 2	1,0584	3648	+ 48
PbN_2O_6	0,919	331 + 3600	3613	+ 13	1,0771	3649	+ 49

Digitized by Google

IV.

Molecularwärme und Molecularvolumen der Lösungen.

Das Product der spec. Wärme in die Molecülzahl ist in der vierten Spalte der vorhergehenden Tabellen enthalten und als Molecularwärme der Flüssigkeit bezeichnet, d. h. als diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um ein Gewicht der Lösung, welches einem Molecül des gelösten Körpers entspricht, um einen Grad zu erwärmen. Die Zahlen drücken auch das calorische Aequivalent der Flüssigkeit aus, oder diejenige Wassermenge, welche zur Erwärmung dieselbe Wärmemenge erfordert als die Lösung. Von diesem Standpunkte betrachtet, bieten diese Zahlen mehrere interessante Phänomene dar.

Man findet beim ersten Blick auf die vorliegenden Tafeln, dass das calorische Aequivalent der Flüssigkeit in den meisten Fällen nur wenig von der in der Flüssigkeit enthaltenen Wassermenge abweicht. So zeigt z. B. die Schwefelsäure mit 5 Mol. Wasser ein calorisches Aequivalent von 92,7, während das in der Lösung enthaltene Wasser 90 beträgt, und das Molecül selbst 170 wiegt; mit anderen Worten, eine Lösung von 80 Gramm wasserfreier Schwefelsäure in 90 Gramm Wasser erfordert zur Erwärmung nur so viel Wärme wie 92,7 Gramm Wasser. Für eine Säure mit 50 Mol. Wasser ist das calorische Aequivalent eben gleich der Wassermenge $50 \times 18 = 900$. Wird aber die Säure noch stärker verdünnt, so tritt das merkwürdige Phänomen ein, dass die Lösung ein geringeres calorisches Aequivalent besitzt, als der in ihr enthaltenen Wassermenge entspricht.

Die Zahlen der fünften Spalte, welche diese Differenzen zwischen dem calorischen Aequivalent der Lösung und der in ihr enthaltenen Wassermenge ausdrücken, sind deshalb gewöhnlich anfangs positiv, bei stärkerer Verdünnung aber negativ. In einzelnen Fällen, wie bei der Chlorwasserstoffsäure und dem Kaliumhydrat, sind die Zahlen schon von Anfang an negativ; z. B. die 10 Mol. Wasser enthaltende Chlorwasserstoffsäure bedarf nur eine um 10 Proc. geringere Wärmemenge zur Erwärmung als das in ihr

Digitized by Google

enthaltene Wasser. In anderen Fällen sind die Differenzen durchgängig positiv, aber doch in abnehmender Grösse bei stärkerem Verdünnungsgrade. Dieses Verhalten tritt hervor bei Lösungen von Körpern, die eine grössere Anzahl Wasserstoffatome im Molecül enthalten; so zeigt es sich deutlich aus den Zahlen für Weinsäure, Ammoniumhydrat, salpetersaures Ammoniak und essigsaures Natron. Die 50 Mol. Wasser enthaltenden Lösungen dieser vier Verbindungen bedürfen bezugsweise 57, 34, 10 und 21 Wärmeeinheiten mehr als die in der Lösung enthaltene Wassermenge (900 Gramm) zur gleichen Erwärmung.

Dass die specifische Wärme der wässrigen Lösungen in genauem Zusammenhang mit der Zusammensetzung derselben steht, unterliegt keinem Zweifel, und es lassen sich leicht empirische Formeln entwickeln, die mit hinlänglicher Genauigkeit die specifische Wärme einer Lösung als Function der darin enthaltenen Wassermenge und der specifischen Wärme des gelösten Körpers ausdrücken. Solche Formeln haben aber nur wenig Interesse: denn es zeigt sich bei genauer Untersuchung aller hierher gehörenden Phänomene, dass die specifische Wärme, das specifische Gewicht und die Wärmetönung bei der Bildung der Lösung in innigem Zusammenhange stehen und als specielle Werthe der allgemeinen Formeln hervorgehen müssten, wenn diese die Wahrheit einigermaassen ausdrückten. Es gilt deshalb, die Formeln aus einer die Molecularveränderungen umfassenden Hypothese abzuleiten, und nur dann kann man erwarten, allgemeingültige Resultate zu erhalten; hier werde ich aber nur durch einige Beispiele zeigen, wie genau die Molecularwärme und das Molecularvolumen verknüpft sind.

Aus den oben mitgetheilten Werthen des specifischen Gewichtes wässriger Lösungen geht übereinstimmend mit den älteren Erfahrungen hervor, dass, wenn eine wässrige Lösung mit Wasser gemischt wird, eine Contraction entsteht, oder mit anderen Worten, das Volumen der gebildeten Flüssigkeit geringer ist als die Summe der Volume der ursprünglichen Flüssigkeiten, z. B. 270,7 Volume Natronlösung von der Zusammensetzung $NaOH + 15H_2O$ mit 15 Molecülen oder 270 Volumen Wasser gemischt, geben nicht 540,7, sondern 537,9 Volume. Aus meinen Untersuchungen der specifischen Wärme geht hervor, dass,

Digitized by Google

wenn eine wässrige Lösung mit Wasser gemischt wird, eine Lösung entsteht, deren Molecularwärme geringer ist als die Summe der Molecularwärme der gemischten Flüssigkeiten, oder mit anderen Worten: es bedarf die Mischung zur Erwärmung eine geringere Wärmemenge als ihre Bestandtheile. Die genannte Natronlösung bedarf z. B. zur Erwärmung 272,7 Wärmeeinheiten; gemischt mit 270 Gramm Wasser bedarf sie zur Erwärmung nicht 542,7, sondern nur 533 Wärmeeinheiten. Das Molecularvolum und die Molecularwärme verdünnter Lösungen sind demnach stets geringer als die Summen der entsprechenden Werthe der concentrirteren Lösung und der zur Verdünnung benutzten Wassermenge; nur beim Ammoniumhydrat sind die Differenzen so klein, dass sie nicht entscheidend sind.

Beim Mischen von Lösungen verschiedener Körper, wie Säuren und Alkalien, tritt sowohl eine Aenderung des Volums als der Molecularwärme ein; auch hier zeigt sich ein genauer Zusammenhang der Phänomene. Aus der oben gefundenen Molecularwärme und dem Molecularvolumen der Schwefel-, Salpeter und Chlorwasserstoffsäure, des Natrium-, Kalium- und Ammoniumhydrates und den aus diesen Körpern gebildeten neun Salzen zeigt sich deutlich die Art der Veränderung. Betrachten wir erst die Molecularwärme:

R	Na	K	Am
$ROH + 100H_2O$	1781°	1770°	1833°
$HCl + 100H_2O$	1770	1770	1770
Summe	3551	3540	3603
$RCl + 201H_2O$	3596	3583	3606
Differenz	+ 45	+ 43	+ 3
$ROH + 100H_2O$	1781	1770	1833
$NO_3H + 100H_2O$	1794	1794	1794
Summe	3575	3564	3627
$RNO_3 + 201H_2O$	3611	3593	3624
Differenz	+ 36	+ 29	— 3

Digitized by Google

R	Na	K	Am
$2(ROH + 50 H_2O)$ $SO_3 + 100 H_2O$	1770° 1797	1752° 1797	1868° 1797
Summe	3567	3549	3665
$R_2SO_4 + 201 H_2O$	3592	3566	3597
Differenz	+ 25	+ 17	— 68

In diesen Tafeln ist die Molecularwärme der Säurelösung zu derjenigen der Alkalilösung addirt und mit der Molecularwärme der resultirenden Flüssigkeit verglichen. Es zeigt sich dann, dass die bei der Neutralisation entstandene Lösung eine grössere Wärmemenge zu ihrer Erwärmung erfordert als die getrennten Lösungen, wenn ein Natrium- oder Kaliumsalz die Lösungen bildet, dagegen eine geringere Wärmemenge, wenn die Basis Ammoniumhydrat ist. Bei den schwefelsauren Salzen ist die Vergrösserung des calorischen Aequivalents bei den Kalium- und Natriumsalzen, so wie die Verminderung beim Ammoniumsalz sehr bestimmt; bei dem Chlorammonium und dem salpetersauren Ammoniak sind die Zahlen so klein, etwa nur $^1/_2$ pro Mille der Summe der subtrahirten Grössen, dass der negative Charakter dieser Grössen nicht absolut bewiesen ist; da aber auch bei anderen Verdünnungsgraden diese Differenzen sich negativ zeigen, so ist es wohl gerechtfertigt anzunehmen, dass sie wie bei dem entsprechenden schwefelsauren Salz negativ sein würden.

Vergleichen wir jetzt die Molecularvolume derselben Lösungen:

R	Na	K	Am
$ROH + 100 H_2O$ $HCl + 100 H_2O$	1796 1818	1805 1818	1841 1818
Summe	3614	3623	3659
$RCl + 201 H_2O$	3634	3643	3656
Differenz	+ 20	+ 20	— 3

Digitized by Google

R	Na	K	Am
$ROH + 100H_2O$	1796	1805	1841
$NO_3H + 100H_2O$	1829	1829	1829
Summe	3625	3634	3670
$RNO_3 + 201H_2O$	3645	3656	3664
Differenz	+ 20	+ 22	− 6
$2(ROH + 50H_2O)$	1793	1813	1884
$SO_3 + 100H_2O$	1815	1815	1815
Summe	3608	3628	3699
$R_2SO_4 + 201H_2O$	3633	3654	3627
Differenz	+ 25	+ 26	− 27

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass bei der Neutralisation des Kali- und Natronhydrats eine Ausdehnung stattfindet, bei der Neutralisation des Ammoniaks dagegen eine Contraction; es kann hier kein Zweifel über die Contraction, selbst bei der Neutralisation mit Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, sein, denn die Genauigkeit der Molecularvolume ist grösser als die der Molecularwärme.

Die Uebereinstimmung der beiden Tafeln ist so überraschend und so deutlich, dass bezüglich des innigen Zusammenhanges der specifischen Wärme und des specifischen Gewichtes der wässrigen Lösungen durchaus kein Zweifel obwalten kann.

V.
Nachtrag.

Wie schon oben bemerkt, publicirte Herr Marignac nach dem Erscheinen dieser Abhandlung eine grosse Reihe von Untersuchungen über specifische Wärme wässriger Lösungen (vergl. Arch. des sciences phys. et nat., Nov. und Decbr. 1870 und Febr. 1876).

Digitized by Google

Die Resultate dieser Versuche, die nach einer, oben näher angegebenen, von der meinigen abweichenden Methode durchgeführt sind, stimmen im Allgemeinen sehr gut mit meinen Resultaten überein. Einige Beispiele mögen dies näher erläutern.

Für die Molecularwärme von Schwefelsäure bei verschiedenem Verdünnungsgrade erhielten Herr Marignac und ich die folgenden Werthe.

$SO_3 + nH_2O$	Marignac	Thomsen
$SO_3 + 5H_2O$		92,7
$10H_2O$	182,2	182,0
$20H_2O$	361,2	361,2
$50H_2O$	896,2	900
$100H_2O$	1794	1797
$200H_2O$	3592	3595

Die Uebereinstimmung der Zahlen der beiden Reihen ist sehr befriedigend, da die Unterschiede nur 1 bis 2 pro Mille betragen. Eine ähnliche Uebereinstimmung zeigen die Versuche über die Chlorwasserstoffsäure.

$HCl + nH_2O$	Marignac	Thomsen
$HCl + 10H_2O$	162,9	162,2
$20H_2O$	338,0	338,9
$50H_2O$	874	873
$100H_2O$	1773	1770
$200H_2O$	3572	3561

Die meisten der von Herrn Marignac gemachten Messungen stimmen mit den meinigen in demselben Grade überein, nur beim Natriumsulfat und Natriumcarbonat findet eine grössere Differenz statt, deren Ursache nicht zu erkennen ist; spätere Untersuchungen werden wohl über diesen Punkt entscheiden.

Herr Pfaundler benutzt als Grundlage bei seinen Untersuchungen über die beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser entwickelte Wärmemenge die von ihm gemessene specifische Wärme der

Digitized by Google

Säure $SO_3 + 120\,H_2O$ (vergl. Sitzb. d. k. Akad. der Wissensch. Bd. LXXI. Jan. 1875). Herr P. findet für die Säure eine specifische Wärme von 0,9676, nimmt aber für seine Berechnungen den Werth 0,966 an. Diese Werthe sind beide zu hoch. Das Moleculargewicht für $SO_3 + 120\,H_2O$ ist 2240; wird diese Zahl mit 0,966 multiplicirt, erhält man als Molecularwärme der fraglichen Säure 2163,8 (für den ersten Werth dagegen 2167,4). Wäre nun der Werth 0,966 genau, dann müsste die Molecularwärme grösser sein als diejenige, welche zur Erwärmung der 120 Mol. Wasser nöthig ist, oder grösser als 2160 sein; nach Herrn Marignac und mir ist aber das entgegengesetzte der Fall für die Säure $SO_3 + 120\,H_2O$, deren Molecularwärme zu 2154 (M.) und 2157 (Th.) gefunden worden ist. Selbstverständlich werden die Resultate, welche auf diesem ungenauen Werthe beruhen, selbst ungenau.

Digitized by Google

Ueber den Einfluss der Temperatur auf die chemische Wärmetönung.

(Aus d. Berichten d. Deutschen chem. Ges. Berlin 1873. Seite 1330—1845.)

Die chemische Wärmetönung ist bekanntlich keine constante Grösse; sie ist abhängig von der Temperatur, dem Aggregatzustande und den übrigen Umständen, unter welchen die Körper auf einander reagiren.

In diesem Abschnitte werde ich nur den Einfluss der Temperatur auf die chemische Wärmetönung besprechen und zwar auf diejenige, welche die Reactionen auf nassem Wege begleitet. Die Mehrzahl der thermochemischen Maassbestimmungen werden durch Reaction von wässrigen Lösungen ausgeführt, weil die Bestimmungen derselben sich so gewöhnlich mit grösserer Genauigkeit, als auf dem trockenen Wege ausführen lassen. Die Resultate, welche erreicht werden, haben also nur Gültigkeit für die bestimmte Temperatur, bei welcher die Reaction durchgeführt ist. Damit die Resultate vergleichbar sein können, ist es nothwendig, die verschiedenen Reactionen bei derselben Temperatur durchzuführen, und ich habe mich in meinen Versuchen fast überall einer Temperatur von 18 bis 20° C. bedient. Um die Wärmetönung einer Reaction für eine andere Temperatur zu berechnen, ist eine Kenntniss der specifischen Wärme der reagirenden und resultirenden Flüssigkeiten nothwendig, und der vorhergehende Abschnitt über die specifische Wärme wässriger Lösungen enthält für viele Fälle das nöthige Material zu einer solchen Berechnung. Ich habe beispielsweise (S. 54 – 55) die Aenderung der Neutralisationswärme mit der Temperatur bei der Bildung der Sulfate,

Digitized by Google

Nitrate und Chlorverbindungen von Kalium, Natrium und Ammonium aus der specifischen Wärme der entsprechenden Lösungen berechnet. Da die Aenderungen theilweise ziemlich bedeutend sind und für verschiedene Salze in entgegengesetzter Richtung stattfinden, schien es mir angemessen, diesen Einfluss der Temperatur durch directe Neutralisationsversuche bei verschiedenen Temperaturen zu controliren, zumal da diese directen Bestimmungen den Einfluss der Temperatur weit schärfer festzustellen vermögen.

Nach meinen Untersuchungen über die specifische Wärme müssten die Kali- und Natronsalze einerseits und die Ammoniaksalze andererseits ein verschiedenes Verhalten zeigen; die Neutralisationswärme müsste bei höherer Temperatur für die erstgenannten sich geringer, als bei niederer Temperatur zeigen; dagegen sollte bei den Ammoniaksalzen entweder keine Aenderung eintreten oder es sollte sich, wie für das Ammoniumsulfat, eine mit steigender Temperatur grössere Neutralisationswärme herausstellen. Ich wählte deshalb die Bildung dieser Salze zur Prüfung der Theorie.

I.

Experimentelle Untersuchungen über die Neutralisation.

Es wurden vier äquivalente Lösungen von Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Natron und Ammoniak, deren Zusammensetzung genau den Formeln:

$$SO_3 + 200\,H_2O$$
$$HCl + 100\,H_2O$$
$$NaOH + 100\,H_2O$$
$$AmOH + 100\,H_2O$$

entsprach, dargestellt und dann durch Mischung von äquivalenten Mengen dieser Lösungen die Neutralisationswärme bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. In der einen Versuchsreihe hatten die Lösungen eine Temperatur von 9—10°, in der anderen war

Digitized by Google

die Temperatur etwa 25°. Die Versuche wurden genau mit denselben Quantitäten und mit demselben oben beschriebenen Apparate durchgeführt, so dass die hervortretenden Differenzen allein aus der verschiedenen Temperatur entspringen konnten. In jedem Versuche wurden $\frac{1}{8}$ Molecül Schwefelsäure und $\frac{1}{4}$ Molecül der anderen Körper verwendet; die Mischung enthielt demnach etwa 900 Gramm Wasser.

In der folgenden tabellarischen Zusammenstellung der Beobachtungen bezeichnet:

aq ein Molecül Wasser; ferner
t_a und t_b die Temperatur der zu mischenden Flüssigkeiten,
$(t_a + t_b)/_2$ die mittlere Temperatur derselben,
t_c . . . . . die Temperatur nach der Neutralisation,
δ . . . . . die dadurch hervortretende Temperaturerhöhung.

a. Die Neutralisationswärme des Natriumsulfats.

	$(Na^2O^2H^2aq^{200}, SO^3 \cdot aq^{200})$			
Nr.	109	110	111	112
t_a	9,195°	9,275°	24,470°	24,460°
t_b	9,055	9,115	24,455	24,285
$\frac{t_a + t_b}{2}$	9,125	9,195	24,462	24,372
t_c	13,545	13,620	28,825	28,740
δ	4,420	4,425	4,363	4,368
	4,422°		4,365°	

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt gleich, dass die Neutralisationswärme hier bei höherer Temperatur abnimmt. Der absolute Werth der Aenderung lässt sich in folgender Weise berechnen: Die Zusammensetzung der Flüssigkeiten ist

$$\text{vor der Neutralisation} \begin{cases} 2\,NaOH + 200\,H_2O \\ SO_3 + 200\,H_2O, \end{cases}$$

$$\text{nach der Neutralisation} \quad Na_2SO_4 + 401\,H_2O.$$

Die letztgenannte Flüssigkeit wird demnach durch die Neutralisationswärme um δ^0 erwärmt. Nennen wir das Gewicht der entstandenen Lösung C, ihre specifische Wärme γ,

Digitized by Google

dann ist $C \cdot \gamma$ das calorimetrische Aequivalent der Lösung, d. h. dasjenige Gewicht Wasser, welches zu seiner Erwärmung dieselbe Wärmemenge erfordert, wie die Lösung. Die Erwärmung der Lösung um δ^0 entspricht demnach einer Wärmemenge von $C \cdot \gamma \cdot \delta$ Wärmeeinheiten. Das Gefäss, welches die Lösung enthält, wird aber auch erwärmt; sein calorimetrisches Aequivalent beträgt 8 Gramm, und da in jedem Versuche $\frac{1}{8}$ Molecül Natriumsulfat gebildet wird, wird die zur Erwärmung des Calorimeters verwendete Wärme $8 \cdot 8 \cdot \delta^0$ betragen.

Die ganze Wärmeentwicklung ist demnach:

$$R = (C \cdot \gamma + 64)\, \delta^0.$$

Das calorimetrische Aequivalent einer Lösung ist nach meinen oben besprochenen Versuchen gewöhnlich geringer, als das Gewicht des in der Lösung enthaltenen Wassers, für die Lösung $Na_2SO_4 + 401\, H_2O$ beträgt es $7218 - 32 = 7186$. Die Neutralisationswärme ist demnach $(7186 + 64)\, \delta^0$, oder

bei der Temperatur $9{,}16^0$ $R = 32059^c$,
bei der Temperatur $24{,}42^0$ $R = 31646^c$.

Wenn die Temperatur um $15{,}26^0$ steigt, nimmt demnach die Neutralisationswärme des Natriumsulfats um 413^c ab; es ist also die Aenderung für jeden Grad

$$-\frac{413^c}{15{,}26} = -27{,}1^c = \varphi.$$

b. Die Neutralisationswärme des Ammoniumsulfats.

	$(N^2H^6aq^{202}, SO^3 \cdot aq^{200})$			
Nr.	113	114	115	116
t_a	9,695°	9,740°	25,075°	24,945°
t_b	9,655	9,720	25,735	25,300
$\frac{t_a + t_b}{2}$	9,675	9,730	25,405	25,122
t_c	13,590	13,655	29,470	29,195
δ	3,915	3,925	4,065	4,073
	3,920°		4,069°	

Digitized by Google

Das Ammoniumsulfat zeigt ein entgegengesetztes Verhalten wie das Natriumsulfat, denn hier steigt die Neutralisationswärme mit der Temperatur.

Die absolute Grösse der Wärmeentwicklung wird in derselben Weise wie oben berechnet. Es ist die Zusammensetzung:

der getrennten Lösungen $\begin{cases} SO_3 + 200 H_2O \\ 2 NH_4OH + 200 H_2O, \end{cases}$

der Mischung . . . . $Am_2SO_4 + 401 H_2O$.

Das calorimetrische Aequivalent dieser Lösung ist $18.401 - 22 = 7196 = C.\gamma$.

Es ist demnach die totale Wärmeentwicklung:

$$R = (C.\gamma + 64)\,\delta^0 = 7260.\delta^0.$$

Die Neutralisationswärme des Ammoniumsulfats ist also:

bei $9{,}70^0$ $R = 28459^c$

„ $25{,}26^0$ $R_{,} = 29541^c$;

für einen Temperaturunterschied von $15{,}56^0$ steigt demnach die Neutralisationswärme des Ammoniumsulfats um 1082^c, d. h. für jeden Grad:

$$\varphi = \frac{1082}{15{,}56} = 69^c.$$

c. Die Neutralisationswärme des Chlornatriums.

	$(NaOHaq^{100}, HCl \cdot aq^{100})$			
Nr.	117	118	119	120
t_a	10,235°	10,155°	24,695°	24,675°
t_b	10,085	10,075	24,515	24,520
$\frac{t_a + t_b}{2}$	10,160	10,115	24,605	24,597
t_c	14,094	14,035	28,360	28,355
δ	3,934	3,920	3,755	3,758
	3,927°		3,756°	

Somit wird auch hier, wie bei dem Natriumsulfat, die Neutralisationswärme geringer bei steigender Temperatur.

Digitized by Google

Die resultirende Flüssigkeit hat die Zusammensetzung:

$$NaCl + 201\,H_2O,$$

und deren calorimetrisches Aequivalent ist 201 . 18 — 22 = 3596; für das Calorimeter ist 4 × 8 Gramm zu berechnen, weil in jedem Versuche ¼ Molecül NaCl gebildet wird. Demnach wird die Neutralisationswärme:

$$R = (3596 + 32)\,\delta$$

$$\text{bei } 10{,}14^0 \quad R = 14247^c$$

$$\text{„ } 24{,}60^0 \quad R_{,} = 13627^c.$$

Die Aenderung der Neutralisationswärme für jeden Grad beträgt:

$$\varphi = -\frac{620}{14{,}46} = -43^c.$$

d. Die Neutralisationswärme des Chlorammoniums.

	$(Na^3 \cdot aq^{101}, HClaq^{100})$			
Nr.	121	122	123	124
t_a	9,925⁰	9,830⁰	24,995⁰	24,790⁰
t_b	9,285	9,385	24,970	24,900
$\frac{t_a + t_b}{2}$	9,605	9,607	24,982	24,845
t_c	13,055	13,050	28,435	28,308
δ	3,450	3,443	3,453	3,463
	3,447⁰		3,458⁰	

Die absolute Neutralisationswärme wird wie oben:

$$R = (C.\gamma + 4.8)\,\delta.$$

Da die gebildete Flüssigkeit die Zusammensetzung:

$$NH_4Cl + 201\,H_2O$$

hat, und das calorimetrische Aequivalent dieser Lösung nach meiner citirten Abhandlung 3606 beträgt, so wird die Neutralisationswärme des Chlorammoniums:

$$\text{bei } 9{,}60^0 \quad R = 12540$$

$$\text{„ } 24{,}91^0 \quad R_{,} = 12580,$$

Digitized by Google

und die Aenderung der Neutralisationswärme für jeden Grad:

$$\varphi = \frac{40}{15,31} = 2,6^{\circ}.$$

Aus den besprochenen Versuchen resultirt demnach folgende Aenderung der Neutralisationswärme für jeden Grad, um welchen die Temperatur der reagirenden Flüssigkeiten steigt:

für $Na_2SO_4 + 401\,H_2O$ ist $\varphi = -27^{\circ}$
„ $Am_2SO_4 + 401\,H_2O$ „ $\varphi = +69$
„ $NaCl + 201\,H_2O$ „ $\varphi = -43$
„ $AmCl + 201\,H_2O$ „ $\varphi = +\ 2,6.$

Diese Werthe zeigen sowohl bezüglich der Grösse, als der Art der Aenderung einen bedeutenden Unterschied; wir werden gleich sehen, dass die Verschiedenheit in genauer Uebereinstimmung mit der specifischen Wärme der angewandten und resultirenden Lösungen steht.

II.

Abhängigkeit der Wärmetönung von der specifischen Wärme der Flüssigkeiten.

Nennen wir das Gewicht der beiden Flüssigkeiten, die aufeinander reagiren, A und B und die specifischen Wärmen dieser beiden und der nach der Mischung resultirenden Lösung α, β, γ, dann ist das calorimetrische Aequivalent der drei Lösungen:

$$A\,.\,\alpha = q_a,$$
$$B\,.\,\beta = q_b,$$
$$(A + B)\,\gamma = q_c.$$

Ferner erinnern wir daran, dass, wenn das calorimetrische Aequivalent einer Flüssigkeit q ist, dann die Wärmemenge, welche nöthig ist, um die Temperatur dieser Flüssigkeit von t auf T zu erhöhen, durch die Formel:

$$\int_t^T q\,dt$$

Digitized by Google

bestimmt ist. Reagiren nun die beiden Lösungen bei der Temperatur t, dann behält die Mischung nach Abgabe der Neutralisationswärme R_t die Temperatur t. Um die gebildete Lösung auf die Temperatur T zu erhöhen, ist eine Wärmezufuhr nöthig, gegeben durch die Formel:

$$\int_t^T q_c\,dt.$$

Wenn aber die ursprünglichen Flüssigkeiten erst von t auf T erwärmt werden und dann bei dieser Temperatur auf einander reagiren, dann ist die Wärmezufuhr:

$$\int_t^T (q_a + q_b)\,dt$$

und die Neutralisationswärme R_T, nach deren Abgabe die Temperatur unverändert T wird.

Da die Körper bei Anfang und Ende der beiden Reactionen dieselben sind, so erhält man:

$$-R_t + \int_t^T q_c\,dt = \int_t^T (q_a + q_b)\,dt - R_T,$$

oder:

$$R_T - R_t = \int_t^T (q_a + q_b - q_c)\,dt.$$

Diese oft für ähnliche Fälle entwickelte Formel der Wärmetheorie giebt die Differenz der Neutralisationswärme als abhängig von den calorimetrischen Aequivalenten, also auch von den specifischen Wärmen der drei Lösungen, und wenn diese bekannt sind, lässt sich die Aenderung der Wärmeentwicklung berechnen.

Die specifische Wärme ändert sich freilich mit der Temperatur, und es wäre demnach zu einer genauen Berechnung nothwendig, diese Aenderung der specifischen Wärme zu kennen; aber wenn es sich nur um kleinere Temperaturdifferenzen handelt, kann man ohne merklichen Fehler die specifische Wärme und demnach auch das calorimetrische Aequivalent als unabhängig von der Temperatur betrachten.

Die Formel wird dadurch bedeutend vereinfacht, nämlich:

$$R_T - R_t = (T - t)\ (q_a + q_b - q_c),$$

Digitized by Google

und man findet dann die fragliche Variation für jeden Grad durch die Formel

$$\varphi = \frac{R_T - R_t}{T-t} = q_a + q_b - q_c.$$

Wir wollen nun die Werthe von φ nach dieser Formel berechnen, indem wir für q die für die specifische Wärme der Lösungen gefundenen Werthe benutzen. Wir erhalten alsdann für das Natriumsulfat:

$$\begin{array}{lr} A = 2NaOH + 200\,H_2O \quad . \quad . & q_a = 3562 \\ B = SO_3 \qquad + 200\,H_2O \quad . \quad . & q_b = 3595 \\ \hline & q_a + q_b = 7157 \\ A + B = Na_2SO_4 + 401\,H_2O \quad . \quad . & q_c = 7186 \\ \hline & \varphi = -29. \end{array}$$

Die Grösse q_c ist hier durch Interpolation bestimmt, weil sie nicht direkt gemessen worden ist. Für die doppelte Concentration aller drei Lösungen resultirt $\varphi = -25$, wie ich es S. 55 dargelegt habe.

Für das Ammoniumsulfat sind die Werthe:

$$\begin{array}{lr} A = 2NH_4.OH + 200\,H_2O \quad . \quad . & q_a = 3666 \\ B = SO_3 \qquad + 200\,H_2O \quad . \quad . & q_b = 3595 \\ \hline & q_a + q_b = 7261 \\ A + B = Am_2SO_4 \quad + 401\,H_2O \quad . \quad . & q_c = 7196 \\ \hline & \varphi = q_a + q_b - q_c = +65. \end{array}$$

Bei der doppelten Concentration der drei Lösungen wird die Grösse $\varphi = 68$, wie ich es l. c. gezeigt habe.

Für das Chlornatrium sind die Werthe die folgenden bereits l. c. mitgetheilten.

$$\begin{array}{lr} A = NaOH + 100\,H_2O \quad . \quad . & q_a = 1781 \\ B = HCl \quad + 100\,H_2O \quad . \quad . & q_b = 1770 \\ \hline & q_a + q_b = 3551 \\ A + B = NaCl \quad + 201\,H_2O \quad . \quad . & q_c = 3596 \\ \hline & \varphi = -45. \end{array}$$

Schliesslich haben wir für Ammoniumchlorid:

$$\begin{array}{lr} A = AmOH + 100\,H_2O \quad . \quad . & q_a = 1833 \\ B = HCl \quad + 100\,H_2O \quad . \quad . & q_b = 1770 \\ \hline & q_a + q_b = 3603 \\ A + B = AmCl \quad + 201\,H_2O \quad . \quad . & q_c = 3606 \\ \hline & \varphi = -3. \end{array}$$

Digitized by Google

Vergleichen wir nun die Aenderung der Neutralisationswärme, wie sie hier aus der specifischen Wärme der Lösungen abgeleitet ist, mit den oben mitgetheilten Resultaten der directen Neutralisationsversuche. Wenn R_t und R_T die Neutralisationswärme für die Temperaturen t und T bezeichnen, dann ist die Aenderung der Wärmetönung für jeden Grad, wie oben besprochen,

$$\varphi = \frac{R_T - R_t}{T - t},$$

und es wird:

	φ bestimmt durch Neutralisation.	φ bestimmt aus der specifischen Wärme.
$Na_2SO_4 + 401 H_2O$	− 27°	− 29°
$Am_2SO_4 + 401 H_2O$	+ 69	+ 65
$NaCl + 201 H_2O$	− 43	− 45
$AmCl + 201 H_2O$	+ 2,6	− 3

Die Uebereinstimmung in den Resultaten dieser beiden Versuchsreihen ist so gross, wie man es nur für derartige Bestimmungen erwarten kann. Es zeigt sich:

1) dass die Neutralisationswärme des Natriumsulfats und des Chlornatriums kleiner wird bei höherer Temperatur;
2) dass dagegen die Neutralisationswärme des Ammoniumsulfats grösser wird bei höherer Temperatur;
3) dass die Neutralisationswärme des Chlorammoniums fast unabhängig von der Temperatur ist, und
4) dass die Aenderung der Neutralisationswärme mit der Temperatur nur von der Differenz zwischen dem calorimetrischen Aequivalent der ursprünglichen Lösungen und der durch die Neutralisation entstandenen Lösung, d. h. von $q_a + q_b - q_c$ abhängig ist.

Nimmt man an, dass die Aenderung der Neutralisationswärme mit der Aenderung der Temperatur proportional sei, was zwischen nicht sehr weit von einander liegenden Temperaturen wohl ohne

Digitized by Google

besonderen Fehler der Fall sein mag, dann kann man die Neutralisationswärme dieser vier Salze aus der Neutralisationswärme bei 0° durch die Formel:

$$R_t = R_o + \varphi t$$

ableiten. In der folgenden Tafel sind die Resultate zusammengestellt, indem die Neutralisationswärme und die Aenderung (φ) für gleiche Aequivalente berechnet ist, d. h. für Na_2SO_4 und Na_2Cl_2.

Zusammensetzung der resultirenden Lösung.	Neutralisationswärme bei der Temperatur t.
$Na_2SO_4 + 401\,H_2O$	32306° — 27°.t
$Am_2SO_4 + 401\,H_2O$	27790 + 69 .t
$Na_2Cl_2 + 402\,H_2O$	29366 — 86 .t
$Am_2Cl_2 + 402\,H_2O$	25030 + 6 .t

In den Compt. rend. 77, 104 hat Herr Favre einige Versuche publicirt, aus welchen hervorgeht, dass die Wärmetönung bei der Doppel-Zersetzung des Chlorbariums mit Sulfaten auf nassem Wege bei niederer Temperatur grösser ist, als bei höherer. Die Ursache dieses Phänomens ist eben die oben besprochene. Nennen wir die calorimetrischen Aequivalente der ursprünglichen Lösung q_a und q_b, diejenigen der resultirenden und des gebildeten Bariumsulfats q_c und q_d, dann ist die Aenderung der Wärmetönung mit der Temperatur nach den obigen Bemerkungen angenähert,

$$\varphi = \frac{R_T - R_t}{T - t} = q_a + q_b - q_c - q_d.$$

Herr Favre findet für die Versuche mit Natrium- und Ammoniumsulfat eine Differenz von — 729 und — 553° für etwa 11° Temperaturunterschied oder für jeden Grad:

$$\varphi = -66° \text{ und } \varphi_, = -50°.$$

Berechnet man aus meinen Untersuchungen über die specifische Wärme der Lösungen diese Werthe, dann resultirt, indem man für die specifische Wärme des Bariumsulfats die von Herrn Regnault für Schwerspath bestimmte benutzt,

$$\varphi = -60° \text{ und } \varphi_, = -74°.$$

Digitized by Google

Wenn auch keine vollständige Uebereinstimmung stattfindet, ist doch hinlänglich deutlich, dass diese Aenderung ihre Erklärung in der oben besprochenen Entwicklung findet.

III.

Wärmetönung bei der Lösung der Körper in Wasser.

Die Wärmetönung bei der Lösung eines Körpers in Wasser muss ebenfalls dem Einfluss der Temperatur unterworfen sein. Bezeichnen wir die Wärmetönung bei der Lösung mit L, das calorimetrische Aequivalent eines Molecüls des Körpers mit q und die Anzahl Molecüle Wasser, die für jedes Molecül des fraglichen Körpers zugegen sind, mit n, dann ist die Aenderung der Wärmetönung approximativ:

$$\varphi = \frac{L_T - L_t}{T - t} = 18n + q - q_c,$$

indem q_c wie vorher das calorimetrische Aequivalent der Lösung bezeichnet. Es kann demnach die Wärmetönung bei höherer Temperatur grösser oder geringer als bei niederer sein, je nachdem $(18n + q)$ grösser oder kleiner als q_c ist. Betrachten wir die verschiedenen Fälle etwas näher.

Die wasserfreien Salze lösen sich in Wasser entweder unter Wärmeentwicklung oder Wärmeabsorption. Es ist mir aber nicht bekannt, dass für irgend eins der bis jetzt untersuchten Salze das calorimetrische Aequivalent der Lösung grösser ist, als die Summe derjenigen des Wassers und des gelösten wasserfreien Salzes. Also wird für die wasserfreien Salze φ positiv, und man gelangt zu dem Satze:

> Die Wärmetönung bei der Lösung wasserfreier Salze wächst mit der Temperatur. Wenn das Salz sich unter Wärmeabsorption in Wasser löst, wird demnach die Absorption geringer bei höherer Temperatur; ist dagegen die Lösung von einer Wärmeentwicklung begleitet, dann wird diese grösser bei höherer Temperatur.

Digitized by Google

Die im Jahre 1873 von Herrn Winkelmann (Pogg. Ann. 149, S. 1) publicirten Versuche bestätigen den ersten Fall; es sind Versuche mit wasserfreien Salzen, die sich unter Wärmeabsorption lösten.

Die wasserhaltigen Salze lösen sich ebenfalls in Wasser bald unter Absorption, bald unter Entwicklung von Wärme. Das calorimetrische Aequivalent der gebildeten Lösung kann aber bald kleiner, bald grösser als die Summe derjenigen der Componenten sein. Dies rührt daher, dass dem Wasser im krystallisirten Salze eine geringere specifische Wärme entspricht, als wenn es als flüssiger Körper in die Lösung übergegangen ist.

Nehmen wir einen concreten Fall. Einerseits wird wasserfreies Magnesiumsulfat in 100 Mol. Wasser gelöst, andererseits krystallisirtes Salz mit 7 Mol. Wasser in 93 Mol. Wasser gelöst, und in beiden Fällen resultirt demnach dieselbe Lösung; es wird dann

für das wasserfreie Salz $\varphi = 18 \cdot 100 + q - q_c$
„ „ wasserhaltige Salz $\varphi_{,} = 18 \cdot 93 + q_{,} - q_c$.

Nun ist nach Herrn Pape's Untersuchungen (Pogg. Ann. 120, S. 381) das calorimetrische Aequivalent (das Product der specifischen Wärme mit dem Moleculargewicht) für $MgSO_4$ oder $q = 27$, dasjenige des $MgSO_4 + 7H_2O$ oder $q_{,} = 100$ und nach meinen citirten Untersuchungen das calorimetrische Aequivalent der Lösung $MgSO_4 + 100H_2O$ oder $q_c = 1761$, woraus dann folgt:

$$\varphi = 1800 + 27 - 1761 = 66$$
$$\varphi_{,} = 1674 + 100 - 1761 = 13.$$

Es nimmt also φ mit dem Wassergehalte des Salzes ab; aber in diesem Falle bleibt der Werth noch immer positiv. Da nun das erste Salz sich mit Wärmeentwicklung löst, so wird diese mit der Temperatur um 66° für jeden Grad steigen; da ferner das letztgenannte Salz sich unter Wärmeabsorption löst, so wird die Absorption bei höherer Temperatur um 13° pro Grad kleiner.

Der Werth von φ und $\varphi_{,}$ ändert sich aber auch mit der Concentration der Lösung. Wenn anstatt 100 Mol. Wasser

Digitized by Google

nur 50 oder 20 Mol. benutzt werden, wird $q_c = 874$ und 357, und es resultirt dann:

100 H_2O	50 H_2O	20 H_2O
$\varphi = 66$	53	30
$\varphi_{\prime} = 13$	0	-23

Die bei der Lösung des wasserhaltigen Salzes eintretende Wärmeabsorption wird demnach bei steigender Temperatur geringer, unverändert oder grösser, je nachdem 100, 50 oder 20 Mol. Wasser zugegen sind. Da nun sehr wenige wasserhaltige Salze und deren Lösungen bezüglich ihrer specifischen Wärme untersucht sind, so ist es schwierig, mehrere Beispiele aufzustellen, in welchen φ negativ wird.

In der That hat aber Herr Favre l. c. die Wärmetönung bei der Lösung von $Na_2SO_4 + 10H_2O$ bei 8,70° gleich -9715^c und bei 19,85° gleich -9984^c gefunden; es ist demnach:

$$\varphi = \frac{L_T - L_t}{T - t} = -\frac{9984 - 9715}{19,85 - 8,70} = -15,$$

und wahrscheinlich wird dasselbe der Fall sein für andere Salze mit einem grossen Wassergehalt. Jedenfalls dürfte es zweifellos sein, dass:

> wenn ein Salz mit verschiedenem Wassergehalt gelöst wird, die Aenderung der Wärmetönung beim Lösen des Salzes im Wasser bei steigender Temperatur um so geringer wird, je grösser der Wassergehalt des Salzes ist, so dass die Aenderung sogar negativ werden kann.

Wenn andere feste Körper, Flüssigkeiten oder Gase in Wasser gelöst werden, ist die Wärmetönung in derselben Weise von der Temperatur abhängig; aber die Art der Aenderung bei steigender Temperatur ist bald positiv, bald negativ, je nachdem

$$q_a + q_b > \text{ oder } < q_c.$$

Der erste Fall gilt z. B. für das Schwefelsäurehydrat

Digitized by Google

SO_4H_2, dessen Molecularwärme, welche mit dem calorimetrischen Aequivalente identisch ist, 33 beträgt. Es wird

$$
\begin{aligned}
\text{für } (SO^4H^2, nH^2O):&\quad q_a + q_b - q_c = \varphi,\\
\text{wenn } n = 1 :&\quad 18 + 33 - 51 = 0\\
n = 5 :&\quad 90 + 33 - 108 = 15\\
n = 50 :&\quad 900 + 33 - 914 = 19 \text{ u. s. w.,}
\end{aligned}
$$

oder in Worten: die Wärmeentwickelung beim Mischen von Schwefelsäurehydrat und Wasser steigt mit der Temperatur, und war um so stärker, je grösser die Wassermenge ist.

Einen entgegengesetztes Verhalten zeigt die Weinsäure; ihre Molecularwärme ist nach Herrn Kopp 43; das calorimetrische Aequivalent ihrer Lösungen ist in meiner citirten Abhandlung gegeben, es ist

$$
\begin{aligned}
\text{für } (C^4H^6O^6, nH^2O) :&\quad q_a + q_b - q_c = \varphi,\\
\text{wenn } n = 10 :&\quad 180 + 43 - 246 = -23\\
n = 50 :&\quad 900 + 43 - 957 = -14.
\end{aligned}
$$

Hier ist demnach die Aenderung der Wärmetönung negativ. Da nach Herrn Berthelot (Compt. rend. 77, p. 26) die Weinsäure sich mit Wärmeabsorption (— 3450°) in Wasser löst, muss die Wärmeabsorption bei der Lösung der Weinsäure in Wasser mit der Temperatur wachsen.

Als Beispiele, in welchen gasförmige Körper reagiren, theile ich ebenfalls zwei mit, nämlich die Absorption der Chlorwasserstoffsäure und des Ammoniakgases durch Wasser. Da die Molecularwärme für ClH nach Herrn Regnault 6,7 und für NH^3 8.6 beträgt, erhalten wir mit Benutzung meiner Bestimmungen der specifischen Wärmen dieser Lösungen

$$
\begin{aligned}
\text{für } (HCl, nH^2O) :&\quad q_a + q_b - q_c = \varphi,\\
\text{wenn } n = 10 :&\quad 180 + 7 - 162 = 25\\
n = 50 :&\quad 900 + 7 - 873 = 34\\
n = 100 :&\quad 1800 + 7 - 1770 = 37,
\end{aligned}
$$

d. h. die Wärmeentwicklung bei der Absorption von

Digitized by Google

Chlorwasserstoff durch Wasser steigt mit der Temperatur, weil φ hier positiv ist. Dagegen haben wir

$$\text{für } (NH^3, nH^2O): \quad q_a + q_b - q_c = \varphi,$$
$$\text{wenn } n = 30: \quad 540 + 9 - 555 = -6$$
$$n = 100: \quad 1800 + 9 - 1815 = -6,$$

und da hier φ negativ ist, muss die Wärmeentwicklung bei der Absorption des Ammoniaks durch Wasser bei steigender Temperatur abnehmen.

IV.

Wärmetönung beim Mischen von Alkohol und Wasser.

Recht interessante Beziehungen zeigen die Mischungen von Alkohol und Wasser, deren specifische Wärme und übrige physikalische Eigenschaften von den Herren Dupré und Page (Pogg. Ann. Ergb. V. 221) untersucht sind. Die Angaben dieser Verfasser beziehen sich alle auf die Gewichtseinheit von Mischungen mit bestimmtem Procentgehalt. Für unseren Zweck müssen demnach alle diese Angaben auf 1 Mol. Alkohol umgerechnet werden. In der folgenden Tabelle bezeichnet p den Procentgehalt einer Mischung, $P = \frac{46.100}{p}$ das Gewicht der Mischung, welches einem Mol. Alkohol (C_2H_6O) entspricht, s die specifische Wärme, q_c das calorimetrische Aequivalent der Mischung, d. h. $s.P$, ferner

$$\varphi = q_a + q_b - q_c = P - 46 + 27{,}8 - sP,$$

da 46 das Moleculargewicht des Alkohols, $27{,}8 = q_b$ die Molecularwärme desselben ist und $P - 46 = q_a$.

p	P	s	q_c	φ
100	46,00	0,6043	27,80°	0,0°
90	51,11	0,6576	33,61	− 0,7
80	57,50	0,7169	41,22	− 1,9
60	76,67	0,8433	64,65	− 6,2
40	115,00	0,9680	113,3	−14,5
30	153,33	1,0260	157,3	−22,5
20	230,00	1,0436	240,0	−28,2
10	460,00	1,0358	476,4	−34,6

Digitized by Google

Ebenso wie oben ist φ der Ausdruck für die Aenderung, welche die Wärmeentwicklung beim Mischen von Alkohol und Wasser erleidet, wenn die Temperatur des Versuches um einen Grad erhöht wird. Wenn z. B. 1 Mol. Alkohol (46 Gramm) mit soviel Wasser gemischt wird, dass das Gewicht der Mischung 460 Gramm beträgt, wodurch ein 10 procentiger Alkohol entsteht, dann wird die Wärmeentwicklung um 34,6° geringer für jeden Grad, um welchen die Flüssigkeiten vor dem Mischen erwärmt worden war.

Die Wärmeentwicklung bei etwa 17° ist von den Herren Dupré und Pape für 5 Gramm der entstandenen Mischung bestimmt; berechnen wir sie für das Molecül des Alkohols, so erhalten wir die Werthe der nächsten Tabelle. Es ist p der Procentgehalt der Mischung, a die Wassermenge, welche einem Molecül Alkohol zugesetzt werden muss, um den Procentgehalt p zu geben, R die entsprechende Wärmeentwicklung.

Wärmeentwicklung beim Mischen von 1 Mol. Alkohol (46 Gramm) mit a Gramm Wasser.

p	a	R	$\frac{R}{a}$
90	5,11	78,7	15,4
80	11,50	143,5	12,4
60	30,67	418,0	13,6
40	69,00	1032	15,0
30	107,00	1471	13,7
20	184,00	2022	11,0
10	414,00	2455	6,0

Die Herren Verfasser machen auf eine eigenthümliche Relation zwischen der Wärmeentwicklung (r) für 5 Gramm Mischung, der gefundenen spec. Wärme (s) und der berechneten mittleren spec. Wärme ($s_{,}$) aufmerksam, indem angenähert:

$$s = s_{,} + \frac{r}{841,1} \text{ ist.}$$

Berechnen wir diese Relation für das 1 Molecül Alkohol enthaltende Gewicht der Mischungen, wobei

$$s_{,} = \frac{a + 27,80}{a + 46} = \frac{q_a + q_b}{a + 46}$$

Digitized by Google

$$R = \frac{a + 46}{5} . r,$$

dann ergiebt sich die Beziehung:

$$s = \frac{q_a + q_b}{a + 46} + \frac{5R}{(a + 46) . 341,1}$$

$$s(a + 46) = q_c = q_a + q_b + \frac{R}{68,2}$$

oder:

$$q_a + q_b - q_c = \varphi = -\frac{R}{68,2},$$

d. h. die Aenderung in der Wärmeentwicklung mit der Temperatur beim Mischen von Alkohol und Wasser ist proportional der beobachteten Wärmeentwicklung. Da nun die Aenderung negativ ist, müsste die Wärmetönung beim Mischen von Alkohol und Wasser bei einer die Temperatur der besprochenen Versuche um 68,2° übersteigenden Temperatur Null werden.

Die Zahl 68,2 drückt aber annähernd die Differenz zwischen dem Siedepunkte der Alkoholmischungen und der Temperatur, bei welcher die Wärmeentwicklung der respectiven Mischungen untersucht ist, aus, was zu dem Schlusse führt, dass bei dem Siedepunkte der Alkoholmischung sich die Bestandtheile ohne Wärmetönung trennen. Nennen wir den Siedepunkt T, die Temperatur, bei welcher die Wärmeentwicklung bestimmt ist, t, dann sollte die Wärmetönung beim Siedepunkt näherungsweise:

$$R_T = R_t + \varphi(T - t) \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

sein. In der folgenden Tabelle ist die Wärmetönung bei dem Siedepunkte nach dieser Formel berechnet. Gleichzeitig enthält die Tabelle die Werthe der Wärmetönung, wie sie nach der oben entwickelten Formel:

$$R' = -68,2\,\varphi \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

sich berechnet, verglichen mit den von den Herren Dupré und Pape direct bestimmten Werthen.

Digitized by Google

p	T	t	$(T-t)$	φ	$\varphi(T-t)$	R_t	R_T	R'	$R_t - R'$
90	78,0°	18,1°	59,9°	− 0,7	− 42	79	+37	48	+ 31
80	78,8	17,4	61,4	− 1,9	− 117	143	+26	130	+ 13
60	80,5	17,3	63,2	− 6,2	− 392	418	+26	422	− 4
40	82,5	17,4	65,1	−14,5	− 943	1032	+89	986	+ 46
30	84,0	17,3	66,7	−22,2	−1481	1471	−10	1514	− 43
20	86,5	16,1	70,4	−28,2	−1985	2022	+37	1918	−104
10	91,0	17,3	73,7	−34,6	−2550	2455	−95	2353	−102

Die Spalte R_T enthält demnach die nach Formel (1) berechnete Wärmetönung, welche resultiren würde, wenn Alkohol und Wasser beim Siedepunkte der entstehenden Mischung gemischt würden. Die Zahlen sind sehr klein. Bedenkt man, dass die Formel jedenfalls approximativ ist, indem die specifische Wärme mit der Temperatur wächst, und demnach φ negativ grösser wird, so kann man kaum daran zweifeln, dass die Wärmeentwicklung beim Siedepunkt fast verschwindet. Die Werthe R' sind nach der Formel (2) berechnet, welche sich aus der von den Herren Dupré und Pape gegebenen Formel $s = s_{,} + \frac{r}{341}$ ableitet. Die letzte Spalte zeigt, dass die Abweichungen von den durch den Versuch gefundenen Zahlen nicht sehr gross sind, doch immerhin grösser als im ersten Falle.

Die Resultate der Herren Dupré und Pape bezüglich der Wärmeentwicklung der Alkoholmischungen sind ferner nicht absolut genau. Es geht dies deutlich aus den in der vorltezten Tabelle berechneten Quotienten $\frac{R}{a}$ hervor, d. h. die mittlere Wärmemenge, welche sie für 1 Molecül Alkohol beim Mischen mit a Gramm Wasser gefunden haben. Dieser Quotient muss, wenn die Versuche genau sind, regelmässig sich mit a ändern; dass dieses nicht der Fall ist, zeigt ein Blick auf die Tabelle, und die Wirkung der Unregelmässigkeit zeigt sich auch in der letzten Tabelle.

Die von Herrn Schuller (Pogg. Ann. Ergb. V. 139) publicirten specifischen Wärmen der Alkoholmischungen scheinen eine etwas grössere Genauigkeit als die oben besprochenen zu besitzen, da bei der Anwendung derselben alle Differenzen zwischen

Digitized by Google

Formel und Versuch geringer werden und grössere Regelmässigkeiten zeigen. Soviel geht aber deutlich aus den bisherigen Entwicklungen hervor,

> dass beim Siedepunkte der Alkoholmischungen oder unweit desselben sich die Bestandtheile der Mischung ohne Wärmetönung trennen, und dass demnach auch das Mischen von Alkohol und Wasser bei dem Siedepunkte der entstehenden Mischung ohne Wärmetönung geschieht.

Da der Siedepunkt sich mit dem Druck ändert, so ist wohl das Zusammenfallen der besprochenen Temperatur mit dem normalen Siedepunkte ein zufälliges. Möglicherweise wird eine fernere Untersuchung zeigen, dass die beiden Flüssigkeiten, bei ihren respectiven Siedepunkten gemischt, eine Temperatur erlangen, welche dem Siedepunkt der Mischung gleich ist, aber es fehlen bis jetzt noch zur Entscheidung Versuche über die specifische Wärme dieser Flüssigkeiten bei höherer Temperatur.

V.
Historische Notizen.

Nach der Veröffentlichnng der vorstehenden Abhandlung erschienen mehrere Reclamationen. Zunächst meinte Herr Favre (Bul. soc. chim. 21, p. 487), ich habe seine in derselben Richtung angestellten Versuche nicht erwähnt; es ist dieses aber ein Irrthum, denn wie oben S. 69 und 72 hatte ich seine Versuche besprochen. Dass Herr Favre seine Beobachtungen nicht zu deuten vermochte, geht aus dem Schlusse seiner Abhandlung hervor: „Comment expliquer cette influence si notable de la température lorsqu'on précipite les sulfates par les chlorures de baryum, bien que la chaleur de dissolution des sulfates à 8 degrés et à 25 degrés diffère peu, et bien qu'il soit probable qu'il en est de même pour la chaleur de dissolution des chlorures? C'est un point qui reste à examiner.“ Die Erklärung dieser Phänomene war aber gerade der Zweck meiner Arbeit.

Ferner machten die Herren A. Naumann und M. Pfaundler Prioritätsansprüche bezüglich der von mir benutzten Formel gel-

Digitized by Google

tend; ersterer für Herrn Berthelot, letzterer für sich selbst. Nun hatte ich aber selbst gar keine solchen Ansprüche gemacht; denn die Formel enthält nur den zweiten Grundsatz der mechanischen Wärmetheorie in etwas geänderter Form, wie es die specielle Anwendung fordert. Dagegen habe ich das Hauptgewicht darauf gelegt, dass meine Arbeit die erste war, in welcher die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung dargelegt wurde.

Herr Berthelot erkannte die theoretische Abhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur, bezweifelte aber im hohen Grade, dass eine solche Abhängigkeit praktisch nachweisbar wäre. In Ann. de chim. et de phys. (4) 29, p. 455—456 berechnete, d. h. citirte Herr Berthelot aus meinen Messungen der specifischen Wärme, wie oben S. 54 u. f., die Aenderung der Neutralisationswärme mit der Temperatur, kommt aber zu folgendem Schlusse: „Les variations calculées pour un tel intervalle me paraissent surpasser de beaucoup la réalité; en effet, elles sont notablement plus fortes que les variations observées dans les anciennes expériences de Graham“; ferner „dans mes propres expériences, j'ai eu occasion de déterminer certaines chaleurs de neutralisation à $+9^0$ et à $+18^0$; les différences entre les deux mesures ont été trouvées bien plus petites ..., et si faibles même que je n'oserais les garantir.“ Ferner: „il suffirait donc d'admettre une erreur d'un centième sur chacune des trois chaleurs specifiques correspondantes pour faire disparaître l'anomalie. En un mot, j'attribue la variation indiquée par le calcul aux erreurs commises par M. Thomsen“, oder mit anderen Worten, da meine experimentellen Resultate nicht mit den Hypothesen Herrn Berthelot's übereinstimmen, so sind meine Versuche ungenau! Schliesslich: „En resumé, la variation avec la temperature des chaleurs de neutralisation relatives aux sels alcalins est très faible et ne peut pas être calculée avec certitude, d'après les chaleurs specifiques actuellement connues.“

Nach dem Erscheinen meiner Abhandlung, die in vollem Maasse die unbegründeten Zweifel Berthelot's widerlegt haben mag, wurde Herr Berthelot ein sehr eifriger Bearbeiter der vorliegenden Frage — freilich nicht auf experimentellem Wege.

Digitized by Google

VI.
Versuche über die Verdünnungswärme wässriger Lösungen bei verschiedener Temperatur.

Die oben mitgetheilten Versuche bezüglich der Aenderung der Neutralisationswärme mit der Temperatur sind nur einige Beispiele einer grossen Reihe von derartigen Versuchen, die ich im Winter 1873—74 ausgeführt habe, deren Resultate aber bis jetzt nicht veröffentlicht worden sind. Dieselben wurden in der Weise durchgeführt, dass die Wärmetönung der fraglichen Reactionen mit denselben Apparaten und denselben Flüssigkeiten sowohl bei einer Lufttemperatur von etwa 7—8°, als auch bei 24 bis 25° gemessen wurde.

Die erste Gruppe von Versuchen umfasst Untersuchungen über die Wärmemenge bei der Verdünnung von Flüssigkeiten mit einer ihrem Wassergehalte gleichen Wassermenge. Der obere Behälter des Mischungscalorimeters enthielt 450 Gramm Wasser, der untere ein Gewicht der Lösung, welches 450 Gramm Wasser entspricht. Die Untersuchungen umfassen Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Natronhydrat, Natriumsulfat und Natriumchlorid. Jeder dieser Körper wurde in Lösungen von drei verschiedenen Verdünnungsgraden untersucht; die Wassermenge der Lösung war nämlich für 1 Molecül H_2SO_4, oder eine äquivalente Menge der anderen Körper, 50, 100 oder 200 Molecüle H_2O.

Die Berechnung der Versuche geschieht nach der Formel:

$$R = \frac{r}{s} = (t_c - t_b)\,458 + (t_c - t_a)\,450,$$

in der t_a und t_b die Temperatur der Flüssigkeiten in den beiden Gefässen A und B bezeichnen, t_c diejenige der entstandenen Mischung, r die Wärmetönung des Versuches, s den Bruchtheil des der Reactionsformel entsprechenden Gewichts, welches für jeden Versuch benutzt wurde, und folglich $\frac{r}{s}$ die Wärmetönung für diejenige Menge, welche durch die Reactionsformel ausgedrückt wird. In den Tafeln bedeutet *aq* 1 Molecül H_2O. Ich werde nun die einzelnen Beobachtungen folgen lassen.

Digitized by Google

1. Schwefelsäurelösung und Wasser.

	$(H^2SO^4aq^{50}, aq^{50})$					$s = 1/2$
Nr.	125	126	127	128	129	130
t_a	8,145°	8,110°	8,175°	25,095°	25,155	25,115°
t_b	7,875	7,840	7,833	25,150	25,185	25,220
t_c	8,065	8,028	8,055	25,235	25,280	25,280
r	51,2^c	49,1^c	47,6^c	107^c	100^c	102^c
		$R = 99^c$			$R_t = 206^c$	

Da die Wassermenge der Schwefelsäurelösung hier 50 Molecüle oder 900 Gramm beträgt, so wird $s = 1/2$, denn das für jeden Versuch benutzte Quantum der Lösung soll 450 Gramm Wasser enthalten, nämlich ebensoviel wie der Behälter A.

Die erste Gruppe giebt eine Wärmetönung von 99^c bei der mittleren Temperatur von 8,05°, die letzte Gruppe dagegen 206^c bei der Temperatur von 25,26°. Die Wärmeentwicklung steigt demnach 107^c für 17,2° oder 6,2^c für jeden Grad. Wenn man diese Steigung der Temperatur proportional annimmt, wird R_t oder die Wärmetönung bei der Temperatur t:

$$R_t = 50^c + 6{,}2\,t,$$

indem 50^c die Wärmetönung bei 0° sein würde.

	$(H^2SO^4 . aq^{100}, aq^{100})$					$s = 1/4$
Nr.	131	132	133	134	135	136
t_a	8,135°	7,875°	7,875°	24,935°	24,850°	24,845°
t_b	8,075	8,100	8,090	25,205	25,020	24,985
t_c	8,150	8,025	8,025	25,145	25,000	24,980
r	41,1^c	33,6^c	38,1^c	67^c	58^c	58^c
		$R = 150^c$			$R_t = 244^c$	

Bei diesem Verdünnungsgrade ändert sich demnach die Wärmetönung um 94^c für eine Temperaturerhöhung von 17°; und es ist also:

$$R_t = 106^c + 5{,}5\,t.$$

Digitized by Google

Für den dritten Verdünnungsgrad erhielt ich die folgenden Werthe.

	$(H^2SO^4 . aq^{200}, aq^{200})$					$s = \frac{1}{18}$
Nr.	137	138	139	140	141	142
t_a	7,845°	7,895°	7,625°	24,850°	24,885°	24,880°
t_b	8,135	8,150	8,150	24,945	24,900	24,825
t_c	8,025	8,050	7,925	24,940	24,935	24,900
r	30,6^c	24,4^c	30,4^c	38,7^c	38,7^c	44,0^c
	$R = 228^c$			$R_{,} = 324^c$		

Hier ändert sich die Wärmetönung um 96^c für eine Temperaturdifferenz von 16,9°; wodurch die Formel:

$$R_t = 183^c + 5{,}7\,t$$

resultiren wird, und es zeigt sich dann, dass bei diesen 3 Verdünnungsgraden der Schwefelsäurelösung die Wärmetönung bei der Verdünnung der Lösungen mit der der Lösung gleichen Wassermenge sich annähernd gleich stark mit der Temperatur ändert, und zwar mit der Temperatur wächst.

2. Chlorwasserstofflösung und Wasser.

	$(H^2Cl^2 . aq^{50}, aq^{50})$			$s = \frac{1}{2}$
Nr.	143	144	145	146
t_a	7,255°	7,280°	24,840°	24,740°
t_b	7,280	7,300	25,075	25,000
t_c	7,460	7,495	25,220	25,145
r	175^c	196^c	238^c	249^c
	$R = 371^c$		$R_{,} = 487^c$	

Die Wärmetönung wächst demnach um 116^c für eine Temperatursteigerung von 17,7° und entspricht die Wärmetönung der Formel:

$$R_t = 322^c + 6{,}6\,t.$$

Digitized by Google

	$(H^2Cl^2\,aq^{100}, aq^{100})$				$s = 1/4$
Nr.	147	148	149	150	151
t_a	7,285⁰	7,295⁰	25,135⁰	25,200⁰	25,215⁰
t_b	7,500	7,495	25,030	25,025	25,055
t_c	7,430	7,435	25,155	25,200	25,215
r	33,7^c	35,5^c	67^c	80^c	73^c
	$R = 138^c$		$R_{\prime} = 293^c$		

Die Wärmetönung wächst hier um 155^c für 17,76⁰ Temperaturerhöhung; daraus folgt die Formel:

$$R_t = 74^c + 8,7\,t.$$

	$(H^2Cl^2\,aq^{200}, aq^{200})$				$s = 1/8$
Nr.	152	153	154	155	156
t_a	7,275⁰	7,285⁰	25,250⁰	25,425⁰	25,400⁰
t_b	7,460	7,450	25,000	25,015	25,015
t_c	7,375	7,375	25,155	25,250	25,240
r	6,5^c	6,5^c	28^c	29^c	31^c
	$R = 52^c$		$R_{\prime} = 235^c$		

Für 17,8⁰ wächst die Wärmetönung um 183^c, was zur Formel

$$R_t = -\,22^c + 10,2\,t$$

führt. Wie bei der Schwefelsäure bemerkt man auch bei der Chlorwasserstoffsäure, dass die Wärmetönung bei der Verdünnung der Lösungen mit der Temperatur wächst.

3. Natronlösung und Wasser.

	$(Na^2O^2H^2aq^{50}, aq^{50})$			$s = 1/2$
Nr.	157	158	159	160
t_a	7,500⁰	7,500⁰	25,005⁰	25,055⁰
t_b	7,380	7,385	24,885	24,930
t_c	7,145	7,150	24,855	24,900
r	−267^c	−265^c	−81^c	−83^c
	$R = -\,532^c$		$R_{\prime} = -\,164^c$	

Digitized by Google

Die Wärmetönung ist hier negativ, wächst aber wie in den vorhergehenden Beispielen mit der Temperatur und zwar um 368° für 17,7 Grad; daher die Formel:

$$R_t = -687^c + 21\,t.$$

	$(Na^2O^2H^2aq^{100}, aq^{100})$		$s = 1/4$	
Nr.	161	162	163	164
t_a	7,505°	7,505°	25,110°	25,155°
t_b	7,165	7,175	24,645	25,045
t_c	7,220	7,225	24,845	25,065
r	−103°	−103°	−27°	−31°
	$R = -412^c$		$R_, = -116^c$	

Diese Werthe giebt die Formel

$$R_t = -540^c + 17\,t$$

wieder, indem die Wärmetönung für 17,7° um 296° wächst.

	$(Na^2O^2H^2aq^{200}, aq^{200})$		$s = 1/8$	
Nr.	165	166	167	168
t_a	7,540°	7,560°	25,185°	25,225°
t_b	7,260	7,335	25,055	25,212
t_c	7,360	7,405	25,120	25,215
r	−35°	−37°	+1°	−3°
	$R = -288^c$		$R_, = -16^c$	

In diesen Versuchen steigt die Wärmetönung um 272° für 17,8°. Hieraus folgt die Formel:

$$R_t = -396^c + 15\,t.$$

4. Natriumsulfatlösung und Wasser.

	$(Na^2SO^4aq^{101}, aq^{100})$		$s = 1/4$	
Nr.	169	170	171	172
t_a	8,280°	8,285°	25,260°	25,210°
t_b	7,800	7,800	24,985	24,925
t_c	7,850	7,855	25,030	24,980
r	−171°	−168°	−82,8°	−78,3°
	$R = -678^c$		$R = -322^c$	

Digitized by Google

Aus der Zunahme der Wärmetönung um 356° für 17,1° folgt die Formel:

$$R_t = -845 + 21\,t.$$

	$(Na^2SO^4aq^{201}, aq^{200})$					$s = 1/8$
Nr.	173	174	175	176	177	178
t_a	8,460°	8,275°	8,275°	25,275°	25,315°	25,330°
t_b	7,960	7,920	7,928	24,970	24,970	24,882
t_c	8,155	8,028	8,040	25,100	25,125	25,090
r	−48°	−62°	−54°	−18°	−14°	−13°
	$R = -437°$			$R_{,} = -120°$		

Die Zunahme der Wärmetönung um 317° für 17° führt zur Formel:

$$R_t = -593° + 19\,t.$$

	$(Na^2SO^4aq^{401}, aq^{400})$					$s = 1/16$
Nr.	179	180	181	182	183	184
t_a	8,320°	8,375°	8,355°	25,380°	25,185°	25,305°
t_b	8,085	8,120	8,120	25,085	25,045	25,020
t_c	8,185	8,225	8,220	25,233	25,115	25,165
r	−14°	−19°	−15°	+2°	0	+4°
	$R = -256°$			$R_{,} = +32°$		

Die Zunahme der Wärmetönung um 288° für 17° führt zur Formel:

$$R_t = -396° + 17\,t.$$

5. Natriumchloridlösung und Wasser.

	$(Na^2Cl^2aq^{101}, aq^{100})$				$s = 1/4$
Nr.	185	186	187	188	189
t_a	7,225°	7,120°	24,830°	24,785°	24,808°
t_b	6,990	7,028	24,712	24,725	24,700
t_c	6,995	6,960	24,725	24,700	24,700
r	−101°	−103°	−41°	−49,5°	−49°
	$R = -408°$		$R_{,} = -186°$		

Digitized by Google

Die Zunahme der Wärmetönung um 222° für 17,7° führt zur Formel:

$$R_t = -495^c + 12{,}5\,t$$

	$(Na^2Cl^2aq^{201}, aq^{200})$					$s = {}^1/_8$
Nr.	190	191	192	193	194	195
t_a	7,115°	7,155°	7,130°	24,795°	25,085°	24,990°
t_b	7,110	7,115	7,150	24,675	24,745	24,715
t_c	7,080	7,095	7,110	24,730	24,905	24,845
r	−29°	−36°	−27°	−4°	−7°	−5°
	$R = -245^c$			$R_, -43^c$		

Die Zunahme der Wärmetönung um 202° für 17,7° führt zur Formel:

$$R_t = -332^c + 12\,t.$$

Für einige andere Verdünnungsgrade hatte ich die Wärmetönung bei etwa 25° gemessen, die Wärmetönung bei niederer Temperatur wurde aber nicht gemessen, weil die Witterung sich plötzlich änderte, wodurch die Lufttemperatur erhöht wurde. Für die Reaction $(Na^2Cl^2aq^{n+1}, aq^n)$ fand ich bei etwa 25°,

wenn n = 25, 50, 100, 200, 400,
R_t = − 408°, − 331, − 186, − 43, + 6.

Die Werthe für n gleich 100 und 200 sind den oben mitgetheilten Versuchen entlehnt.

6. Gemischte Salzlösungen und Wasser.

	$(Na^2SO^4 . H^2Cl^2aq^{150}, aq^{150})$			$s = {}^1/_6$
Nr.	196	197	198	199
t_a	7,775°	8,065°	24,595°	24,800°
t_b	7,020	7,060	24,380	24,600
t_c	7,375	7,540	24,520	24,735
r	−15°	−16°	+28°	+30°
	$R = -93^c$		$R_, = +174^c$	

Die Aenderung entspricht der Formel:

$$R_t = -205^c + 15{,}5\,t.$$

Digitized by Google

	$(Na^2SO^4.H^2Cl^2aq^{300}, aq^{300})$		$s = {}^1/_{12}$	$(Na^2Cl^2.SO^4H^2aq^{300}, aq^{300})$		
Nr.	200	201	202	203	204	205
t_a	8,175°	7,850	24,255°	24,305°	24,710°	24,725°
t_b	7,255	7,285	24,340	24,355	24,950	24,915
t_c	7,715	7,570	24,320	24,360	24,855	24,850
r	4°	4°	21°	27°	23°	27°
	$R = 48°$		$R_t = 288°$		$R_t = 300°$	

Die Aenderung entspricht der Formel:

$$R_t = -62° + 14{,}5\,t.$$

Die Versuche Nr. 202—3 und 204—5 zeigen, dass die beiden benutzten Flüssigkeiten identisch sind, obgleich auf verschiedene Weise dargestellt; erstere ist nämlich durch Mischung einer Lösung von Natriumsulfat mit einer Lösung von Chlorwasserstoff erhalten, letztere dagegen aus Chlornatriumlösung und Schwefelsäure in denselben Verhältnissen; nach der Theorie müssen sie identisch sein, und die gleichgrosse Verdünnungswärme bestätigt diese Annahme.

7. Tabellarische Zusammenstellung der Resultate.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Untersuchung; nämlich die Wärmetönung bei der Verdünnung einer Lösung mit dem der Lösung gleichen Wassergehalt; dieselbe ist aus zwei Grössen zusammengesetzt, aus derjenigen bei Null-Grad und aus der Aenderung mit der Temperatur.

Reaction	n	Wärmetönung bei $t°$
$(H^2SO^4.aq^n, aq^n)$	50	$50° + 6{,}2\,t$
	100	$106 + 5{,}5\,t$
	200	$183 + 5{,}7\,t$
$(H^2Cl^2.aq^{n+1}, aq^n)$	50	$322 + 6{,}6\,t$
	100	$74 + 8{,}7\,t$
	200	$-22 + 10{,}2\,t$
$(Na^2O^2H^2.aq^n, aq^n)$	50	$-687 + 21\,t$
	100	$-540 + 17\,t$
	200	$-396 + 15\,t$

Digitized by Google

Reaction	n	Wärmetönung bei t^0
$(Na^2SO^4.aq^{n+1}, aq^n)$	50	$-845 + 21t$
	100	$-593 + 19t$
	200	$-396 + 17t$
$(Na^2Cl^2.aq^{n+1}, aq^n)$	50	$-495 + 12{,}5t$
	100	$-332 + 12t$
$(Na^2SO^4.H^2Cl^2.aq^n, aq^n)$	150 300	$-205 + 15{,}5t$
$(Na^2Cl^2.H^2SO^4.aq^n, aq^n)$	300	$-62 + 14{,}5t$

Ein Blick auf die in der letzten Columne enthaltenen Zahlen führt ganz von selbst zu dem allgemeinen Satze:

> Unabhängig von der Art der Wärmetönung, welche beim Verdünnen einer wässrigen Lösung mit Wasser eintritt, ist die Aenderung der Wärmetönung bei steigender Temperatur stets positiv.

Für Lösungen von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure ist die Wärmetönung positiv, für Lösungen von Natronhydrat, Natriumsulfat, Natriumchlorid und für gemischte Lösungen dagegen negativ, aber die Aenderung ist bei steigender Temperatur stets positiv.

Dieses Verhalten der wässrigen Lösungen stimmt vollständig mit dem Resultate, welches sich aus der specifischen Wärme der Lösungen ableiten lässt, überein, denn wir haben oben gesehen, dass die Molecularwärme einer mit Wasser gemischten Lösung stets geringer ist als die Summe derjenigen der ursprünglichen Lösung und der hinzugefügten Wassermenge. Wenn q_c, q_a und q_b diese drei Werthe bezeichnen, dann wird die Aenderung mit der Temperatur:

$$\varphi = \frac{d.Q}{dt} = q_a + q_b - q_c > 0,$$

wie es aus den direkten Versuchen hervorgeht.

Digitized by Google

VII.

Versuche über den Einfluss der Temperatur auf die Wärmetönung der partiellen Zersetzungen in wässrigen Lösungen.

Im folgenden Abschnitte dieses Bandes werde ich meine Untersuchung über die partielle Zersetzung zwischen in Wasser gelösten Salzen und Säuren besprechen; hier werde ich nur diejenigen Versuche mittheilen, welche den Zweck haben, den Einfluss der Temperatur auf die Wärmetönung festzustellen. Diese umfangreiche Arbeit, welche ebenso wie die vorhergehenden im Winter 1873—74 durchgeführt wurde, und deren Resultate ebenfalls bis jetzt noch nicht veröffentlicht sind, umfasst 30 Gruppen von Versuchen, von welchen je 10 Gruppen zusammengehören, da die reagirenden Flüssigkeiten innerhalb derselben den gleichen Concentrationsgrad besitzen.

Fünf Reactionen, jede bei drei verschiedenen Verdünnungsgraden und bei zwei verschiedenen Temperaturen, bilden den Gegenstand der Untersuchung, welche mit demselben Apparat wie die vorhergehende durchgeführt wurde. Die fünf Reactionen finden zwischen den folgenden Lösungen statt: Natriumsulfat und äquivalente Menge Chlorwasserstoffsäure, Chlornatrium und äquivalente Menge Schwefelsäure, Natriumsulfat und das doppelte Aequivalent Schwefelsäure, Chlornatrium und sein halbes Aequivalent Chlorwasserstoffsäure; schliesslich werden die durch die beiden letzten Reactionen entstandenen Flüssigkeiten mit einander vermischt, wodurch eine Flüssigkeit entsteht, die gleiche Zusammensetzung mit den aus den beiden ersten Reactionen entstehenden Flüssigkeiten besitzt.

1. Gruppe.

Die fundamentalen Flüssigkeiten für diese Versuchsgruppe sind:

$$P = H_2SO_4 + 50\,H_2O$$
$$Q = H_2Cl_2 + 50\,H_2O$$
$$BP = Na_2SO_4 + 101\,H_2O$$
$$BQ = Na_2Cl_2 + 101\,H_2O;$$

Digitized by Google

die beiden letzten Flüssigkeiten sind durch Neutralisation der beiden ersten durch eine Lösung $Na_2O + 50\,H_2O$ entstanden gedacht, so dass die Reactionen dieser Lösungen auf die drei fundamentalen und für gleichen Wassergehalt äquivalenten Lösungen, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Natron, zurückgeführt werden können. Die Natronlösung ist mit B bezeichnet, die Säuren mit P und Q, und demnach die durch Neutralisation entstehenden Salze mit BP und BQ.

In den Tabellen bezeichnet a und b den Inhalt der Gefässe A und B des Calorimeters; die Formel zur Berechnung der Wärmetönung r ist für jede Gruppe angegeben, und aus r und s folgt R oder die der Reactionsformel entsprechende Wärmetönung.

(BP, Q)	$a = {}^1/_3\,Q$, $b = {}^1/_3\,BP$, $s = {}^1/_3$ $r = 300\,(t_c - t_a) + 608\,(t_c - t_b)$			
Nr.	206	207	208	209
t_a	7,430°	7,395°	24,680°	25,387°
t_b	7,400	7,350	25,012	24,995
t_c	6,330	6,300	23,505	23,715
r	−980°	−964°	−1269°	−1280°
	$R = -2916^c$		$R_{,} = -3823^c$	

$$R_t = -2535^c - 51{,}5\,t.$$

(BQ, P)	$a = {}^1/_3\,P$, $b = {}^1/_3\,BQ$, $s = {}^1/_3$ $r = 300\,(t_c - t_a) + 608\,(t_c - t_b)$			
Nr.	210	211	212	213
t_a	7,435°	7,700°	25,080°	25,045°
t_b	7,175	7,215	24,780	24,685
t_c	7,425	7,545	25,020	24,950
r	149°	153°	128°	133°
	$R = +453^c$		$R_{,} = +391^c$	

$$R_t = 481^c - 3{,}6\,t.$$

Digitized by Google

(BP, 2P)	$a = \frac{1}{2}P$, $b = \frac{1}{4}BP$, $s = \frac{1}{4}$ $r = 450(t_c - t_a) + 458(t_c - t_b)$			
Nr.	214	215	216	217
t_a	7,708°	7,730°	25,005°	25,015°
t_b	7,380	7,410	25,115	25,075
t_c	6,920	6,945	24,190	24,180
r	−565°	−566°	−791°	−786°
	$R = -2262°$		$R_, = -3154°$	

$R_t = -1879° - 51{,}0\,t.$

(2BQ, Q)	$a = \frac{1}{5}Q$, $b = \frac{2}{5}BQ$, $s = \frac{1}{5}$ $r = 180(t_c - t_a) + 728(t_c - t_b)$			
Nr.	218	219	220	221
t_a	7,455°	7,450°	24,780°	24,850°
t_b	7,280	7,350	24,880	24,770
t_c	7,380	7,445	24,925	24,845
r	59°	71°	59°	46°
	$R = +325°$		$R_, = 262°$	

$R_t = 352° - 3{,}7\,t.$

(BP^3, B^2Q^3)	$a = \frac{1}{9}BP^3$, $b = \frac{1}{9}B^2Q^3$, $s = \frac{1}{9}$ $r = 400(t_c - t_a) + 508(t_c - t_b)$					
Nr.	222	223	224	225	226	227
t_a	7,280°	7,285°	7,320°	25,205°	25,240°	25,215°
t_b	7,475	7,490	7,505	24,875	24,920	24,900
t_c	7,380	7,390	7,420	25,000	25,040	25,020
r	−10°	−9°	−3°	−19°	−19°	−17°
	$R = -66°$			$R_, = -165°$		

$R_t = -24° - 5{,}6\,t.$

Die erste Gruppe hat demnach folgende Resultate gegeben:

$$(BP, Q) = -2535° - 51{,}5\,t$$
$$(BQ, P) = +\;481 - 3{,}6\,t$$
$$(BP, 2P) = -1879 - 51{,}0\,t$$
$$(2BQ, Q) = +\;352 - 3{,}7\,t$$
$$(BP^3, B^2Q^3) = -\;24 - 5{,}6\,t.$$

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt, dass die Aenderung der Wärmetönung in allen fünf Beispielen bei steigender Temperatur negativ ist; während das Entgegengesetzte in den Beispielen, in welchen Lösungen mit Wasser gemischt wurden, der Fall war. Es liegt sehr nahe, die Ursache dieser Verschiedenheit darin zu suchen, dass in den vorliegenden Beispielen eine chemische Zersetzung stattfindet, deren Grösse durch die Temperaturerhöhung verändert wird; inwiefern diese Annahme wahrscheinlich ist, werde ich in der folgenden Abhandlung besprechen. Nur will ich hier hervorheben, dass die Differenz zwischen dem zweiten und dem ersten Werthe (BQ, P) — (BP, Q) = (B, P) — (B, Q) die Differenz zwischen der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure ist; man findet

$$(B, P) - (B, Q) = 3016^c + 47{,}9\,t$$

für Lösungen mit 50 Mol. Wasser.

2. Gruppe.

Die reagirenden Flüssigkeiten der zweiten Gruppe haben die folgende Concentration:

$$\begin{aligned} P &= H_2SO_4 + 100H_2O \\ Q &= H_2Cl_2 + 100H_2O \\ BP &= Na_2SO_4 + 201H_2O \\ BQ &= Na_2Cl_2 + 201H_2O, \end{aligned}$$

im Uebrigen sind die folgenden Versuche ganz wie die vorhergehenden durchgeführt.

(BP, Q)	$a = \frac{1}{8}Q$, $b = \frac{1}{8}BP$, $s = \frac{1}{8}$ $r = 300(t_c - t_a) + 608(t_c - t_b)$			
Nr.	228	229	230	231
t_a	7,475°	7,495°	25,250°	25,245°
t_b	7,312	7,275	25,575	25,360
t_c	6,855	6,840	24,780	24,635
r	—464^c	—461^c	—624^c	—624^c
	$R = -2775^c$		$R_t = -3744^c$	

$$R_t = -2380^c - 53{,}8\,t.$$

Digitized by Google

(BQ, P)	$a = {}^1/_6 P$, $b = {}^1/_6 BQ$, $s = {}^1/_6$ $r = 300\,(t_c - t_a) + 600\,(t_c - t_b)$			
Nr.	232	233	234	235
t_a	7,425°	7,455°	24,775°	24,775°
t_b	7,420	7,480	25,740	25,480
t_c	7,540	7,600	25,530	25,350
r	107°	116°	99°	93°
	$R = 669°$		$R_{,} = 576°$	

$$R_t = +\,707° - 5{,}2\,t.$$

(BP, 2P)	$a = {}^1/_4 P$, $b = {}^1/_8 BP$, $s = {}^1/_8$ $r = 450\,(t_c - t_a) + 450\,(t_c - t_b)$			
Nr.	236	237	238	239
t_a	7,475°	7,505°	25,235°	25,295°
t_b	7,420	7,460	24,500	25,080
t_c	7,200	7,233	24,502	24,815
r	−224°	−226°	−329°	−337°
	$R = -1800°$		$R_{,} = -2664°$	

$$R_t = -\,1434° - 49{,}2\,t.$$

(2BQ, Q)	$a = {}^1/_{10} Q$, $b = {}^1/_5 BQ$, $s = {}^1/_{10}$ $r = 180\,(t_c - t_a) + 728\,(t_c - t_b)$			
Nr.	240	241	242	243
t_a	7,855°	7,875°	25,105°	25,140°
t_b	7,533	7,600	24,780	24,685
t_c	7,612	7,670	24,860	24,790
r	14°	14°	14°	13°
	$R = 140°$		$R_{,} = 135°$	

$$R_t = 142° - 0{,}3\,t.$$

Digitized by Google

(BP^3, B^2Q^3)	$a = {}^1/_{18} BP^3$, $b = {}^1/_{18} B^2Q^3$, $s = {}^1/_{18}$; $r = 400(t_c - t_a) + 500(t_c - t_b)$					
Nr.	244	245	246	247	248	249
t_a	7,490°	7,500°	7,540°	24,425°	24,505°	24,465°
t_b	7,705	7,715	7,720	24,635	24,670	24,650
t_c	7,615	7,625	7,650	24,545	24,600	24,575
r	5	5	9	2,3	2,4	5,9
	$R = 114°$			$R_t = 64°$		

$$R_t = 137° - 3{,}0\,t.$$

Die für den 2. Verdünnungsgrad gefundenen Werthe sind demnach:

$$
\begin{aligned}
(BP, Q) &= -2380° - 53{,}8\,t \\
(BQ, P) &= +\ \ 707 \ -\ \ 5{,}2\,t \\
(BP, 2P) &= -1434 - 49{,}2\,t \\
(2BQ, Q) &= +\ \ 142 \ -\ \ 0{,}3\,t \\
(BP^3, B^2Q^3) &= +\ \ 137 \ -\ \ 3{,}0\,t.
\end{aligned}
$$

Es wiederholt sich hier dieselbe Erscheinung wie oben, dass die Reactionswärme mit steigender Temperatur abnimmt. Die Differenz zwischen dem zweiten und ersten Werthe giebt die Differenz der Neutralisationswärme für Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure

$$(B, P) - (B, Q) = 3087° + 48{,}6\,t$$

für Lösungen mit 100 Mol. Wasser.

3. Gruppe.

In diesen Versuchen ist der Verdünnungsgrad der Lösungen:

$$
\begin{aligned}
P &= H_2SO_4 + 200\,H_2O \\
Q &= H_2Cl_2 + 200\,H_2O \\
BP &= Na_2SO_4 + 401\,H_2O \\
BQ &= Na_2Cl_2 + 401\,H_2O.
\end{aligned}
$$

Wegen der grossen Verdünnung konnte die letzte der 5 Reactionen nicht mit Sicherheit gemessen werden, und habe ich deshalb die dahin gehörigen Versuche weggelassen.

Digitized by Google

(BP, Q)	$a = {}^1/_{12}$ Q, $b = {}^1/_{12}$ BP, $s = {}^1/_{12}$ $r = 300\,(t_c - t_a) + 608\,(t_c - t_b)$			
Nr.	250	251	252	253
t_a	8,105°	8,095°	24,945°	25,340°
t_b	7,960	7,940	24,980	25,120
t_c	7,780	7,760	24,645	24,870
r	—207°	—209°	—294°	—293°
	$R = -2496^c$		$R_{\prime} = -3522^c$	

$R_t = -2016^c - 60\,t.$

(BQ, P)	$a = {}^1/_{12}$ P, $b = {}^1/_{12}$ BQ, $s = {}^1/_{12}$ $r = 300\,(t_c - t_a) + 608\,(t_c - t_b)$			
Nr.	254	255	256	257
t_a	8,110°	8,115°	25,265°	25,280°
t_b	8,135	8,130	25,435	25,430
t_c	8,212	8,210	25,450	25,455
r	77°	77°	67°	68°
	$R = 924^c$		$R_{\prime} = 810^c$	

$R_t = 976^c - 6{,}6\,t.$

(BP, 2P)	$a = {}^1/_8$ P, $b = {}^1/_{16}$ BP, $s = {}^1/_{16}$ $r = 450\,(t_c - t_a) + 458\,(t_c - t_b)$			
Nr.	258	259	260	261
t_a	8,108°	8,120°	25,225°	25,325°
t_b	7,933	7,940	25,285	25,245
t_c	7,920	7,930	25,100	25,135
r	—90°	—90°	—141°	—136°
	$R = -1440^c$		$R_{\prime} = -2216^c$	

$R_t = -1084^c - 44{,}4\,t.$

Digitized by Google

(2BQ, Q	$a = \frac{1}{20}$ Q, $b = \frac{1}{10}$ BQ, $s = \frac{1}{20}$ $r = 180(t_c - t_a) + 728(t_c - t_b)$			
Nr.	262	263	254	265
t_a	8,085°	8,090°	25,440°	25,487°
t_b	8,060	8,090	25,040	25,085
t_c	8,065	8,090	25,125	25,165
r	0	0	5^c	1^c
	$R = 0$		$R = 60^c$	

Die Wärmetönungen, welche der dritten Gruppe von Versuchen entsprechen, sind demnach die folgenden:

$$(BP, Q) = -2016^c - 60{,}0\,t$$
$$(BQ, P) = +976 - 6{,}6\,t$$
$$(BP, 2P) = -1084 - 44{,}4\,t.$$

Für die 4. Reaction ist dagegen die Wärmetönung so gering, dass die Abhängigkeit von der Temperatur sich nicht genau feststellen lässt. Diese 3 Reactionen zeigen ebenso wie die 10 Reactionen der beiden ersten Gruppen, dass die Aenderung der Wärmetönung bei steigender Temperatur negativ ist, wenn verschiedene Lösungen mit einander vermischt werden. Dieses Verhalten kann aber selbstverständlich nicht bei allen Flüssigkeiten stattfinden; denn, während die Neutralisationswärme von Lösungen mit gleichem Wassergehalt für Kali und Natron als Basis, und Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure als Säure mit steigender Temperatur abnimmt, steigt sie bei der Neutralisation von Ammoniak mit denselben Säuren, wie wir oben gesehen haben.

Als Differenz zwischen der Neutralisationswärme für Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure findet man aus diesen Versuchen für Lösungen mit

50 Mol. Wasser (B, P) – (B, Q) = $3016^c + 47{,}9\,t$
100 „ „ „ „ = $3087 + 48{,}6\,t$
200 „ „ „ „ = $2992 + 53{,}4\,t$.

Der Verdünnungsgrad scheint demnach keinen grossen Einfluss auf diese Differenz auszuüben.

In dem folgenden Abschnitte, welcher meine Untersuchungen über die partielle Zersetzung in wässriger Lösung enthält, werde ich die oben mitgetheilten Zahlenresultate zur Beleuchtung der Frage bezüglich der Grösse der partiellen Zersetzung benutzen.

Digitized by Google

Die partielle Zersetzung in wässriger Lösung.

(I bis III aus **Pogg.** Annal. 1869, Bd. 138, Seite 65—102.)

I.
Plan der Untersuchung.

Die Theorie von der partiellen Zersetzung in wässriger Lösung war bis zum Jahre 1866, in welchem die folgende Untersuchung begonnen wurde, nur in sehr dürftiger Weise auf experimentellem Wege wegen der Schwierigkeiten, die sich einer solchen Untersuchung entgegenstellen, untersucht worden. Nehmen wir einen speciellen Fall, z. B. die Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch Salpetersäure in wässriger Lösung, dann hat der Versuch zu entscheiden, erstens ob eine Zersetzung wirklich stattfindet, und zweitens in welchem Umfang. Nach der Berthollet'schen Lehre soll die Salpetersäure die Schwefelsäure theilweise aus der Verbindung mit Natron verdrängen, denn die Basis soll sich zwischen den Säuren im Verhältnisse zu der Masse derselben und ihrer „Affinität“ zur Basis theilen. Wo sind aber die Mittel, um nachweisen zu können, dass eine solche Zersetzung in dem angegebenen Verhältnisse stattfindet, wenn die Lösung ihr Aussehen nicht ändert.

Als ich in den Jahren 1853—54 eine grössere Reihe von thermochemischen Untersuchungen veröffentlichte (Pogg. Annalen Bd. 88, S. 349; Bd. 90, S. 261; Bd. 91, S. 83 und Bd. 92, S. 34), habe ich schon die Ansicht ausgesprochen, dass die Frage sich auf thermochemischem Wege vollständig, wenn auch nicht ohne bedeutende Mühe, lösen lässt.

Digitized by Google

Verschiedene Verhältnisse verhinderten mich damals, diese schwierigen Versuche fortzusetzen, und erst vom Jahre 1866 an konnte ich mich wieder mit thermochemischen Untersuchungen eifrig beschäftigen und das nöthige Material sammeln, um sowohl die vorliegende als auch mehrere andere Fragen zu beantworten.

Der Grundgedanke der vorliegenden Arbeit ist folgender: Die verschiedenen Säuren entwickeln bei der Neutralisation mit derselben Basis eine ungleich grosse Wärmemenge; wenn nun eine Säure eine andere aus ihrer Verbindung mit der Basis verdrängt, so wird diese Zersetzung des Salzes sich durch eine Wärmetönung offenbaren, indem bald eine Wärmeentwicklung, bald eine Wärmeabsorption stattfindet, je nachdem die freie Säure oder die Säure des Salzes die grössere Neutralisationswärme besitzt. Aus der Grösse der Wärmetönung lässt sich dann unter Berücksichtigung von verschiedenen Umständen, worüber ich mich später näher aussprechen werde, der Umfang der Zersetzung bestimmen.

Ich werde mich vorläufig nur mit einem speciellen Falle, der Reaction der Salpetersäure auf das schwefelsaure Natron, beschäftigen. Um diese genau zu bestimmen, ist die Messung der Wärmetönung bei folgenden Reactionen nothwendig:

1) Neutralisation der Schwefelsäure durch Natron,
2) Neutralisation der Salpetersäure durch Natron,
3) Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch Salpetersäure,
4) Zersetzung des salpetersauren Natrons durch Schwefelsäure,
5) Uebersättigung des schwefelsauren Natrons durch Schwefelsäure,
6) Uebersättigung des salpetersauren Natrons durch Salpetersäure,
7) Einwirkung der Schwefelsäure auf Salpetersäure.

Die Reactionen 3), 4), 5) und 6) müssen bei verschiedenen Mengen der wirkenden Stoffe untersucht werden, weil die Grösse der Wärmetönung mit der relativen Menge der Bestandtheile sich ändert. Es ist demnach eine sehr grosse Anzahl von Versuchen nothwendig.

Digitized by Google

Es war ferner nothwendig den Versuchen eine bedeutend grössere Genauigkeit zu geben, als damals üblich war, denn es handelte sich um Differenzen zwischen verschiedenen Versuchsdaten, wie z. B. zwischen der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und Salpetersäure, welche an und für sich für sich gross sind, deren Differenz aber verhältnissmässig klein ist. Die Methode musste so gewählt werden, dass eine Genauigkeit von wenigstens ½ Proc. bei den grossen Zahlen erreicht werden konnte, eine Genauigkeit, welche die meisten chemischen analytischen Methoden kaum überschreiten, um so mehr, da die Mehrzahl der Atomzahlen der Grundstoffe kaum eine grössere Genauigkeit besitzt. Dass die Genauigkeit von ½ Proc. eine nicht gewöhnliche war, geht schon daraus hervor, dass einfache Messungen wie die Neutralisationswärme der Salpetersäure, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, welche die Herren Favre und Silbermann ausgeführt hatten, ein um 10 bis 12 Proc. zu hohes Resultat gegeben hatten, während die Neutralisationswärme für die Schwefelsäure fast genau bestimmt worden war. Dass Versuche, welche mit so grossen Fehlern behaftet sind, durchaus nicht als Grundlage einer näheren Untersuchung benutzt werden konnten, war von vornherein einleuchtend.

Ich habe deshalb alle für meine Arbeiten nothwendigen Grössen aufs Neue bestimmt und in so sorgfältiger Weise, dass ich davon überzeugt bin, eine unbedingt weit grössere Genauigkeit als Jemand vorher erreicht zu haben, und dass die gewonnenen Resultate einen bleibenden Werth behalten werden.

II.

Experimenteller Theil der Untersuchung.

Sehr geeignet für die Lösung der vorliegenden Aufgabe ist die Untersuchung über das gegenseitige Verhalten der Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure gegen Natron in wässriger Lösung. Die folgenden Seiten enthalten das Detail dieser Untersuchung.

Digitized by Google

1. **Neutralisation und Uebersättigung des Natrons durch Schwefelsäure.** Die Stärke der für die Neutralisationsversuche benutzten Lösungen war $Na_2O + 200 H_2O$ und $SO_3 + 200 H_2O$. Die Zusammensetzung war auf 1 pro mille genau. In jedem Versuche wurde $^1/_8$ Molecül der Lösungen benutzt. In den Uebersättigungsversuchen mussten andere Verdünnungsgrade benutzt werden, wie aus den Tabellen hervorgeht. Die Formel für die Berechnung der Versuche ist überall die schon oben mitgetheilte:

$$r = (t_c - t_a)\,a + (t_c - t_b)\,(b + p) + q\,\frac{a}{450};$$

der Werth der Constanten p und q ist bei jeder Versuchsgruppe angegeben.

(Na^2OAq, SO^3Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	0	0	0	0			
266	18,3	18,545	18,468	22,801	3921		
267	18,2	18,465	18,403	22,726	3919	$\frac{1}{8}$	31378c
268	18,2	18,357	18,380	22,670	3927		

ad	No. 266	No. 267	No. 268
	0	0	0
t_1	22,790	22,713	22,655
t_2	22,773	22,697	22,642
t_3	22,755	22,682	22,627
t_4	22,740	22,670	22,613
t_5	22,725	22,655	22,600
t_6	22,713	22,640	22,585

Es ist $a = b = 450$ Gr.; $p = 13$ Grm., $q = 0$. Das Resultat wird

$$(Na^2OAq, SO^3Aq) = 31378^c.$$

Bei den folgenden Uebersättigungs-Versuchen wurden Lösungen von schwefelsaurem Natron mit Lösungen von Schwefelsäure gemischt; die Versuche erstrecken sich von $\frac{1}{8}$ bis 4 Molecüle Schwefelsäure auf ein Molecül schwefelsaures Natron. Die folgende Tabelle giebt die Resultate:

Digitized by Google

(Na^2SO^4Aq, nSO^3Aq)

No.	n	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		SO^3	Na^2SO^4	0	0	0	0			
269	$\frac{1}{4}$	300	600	17,0	17,237	16,760	16,764	—131°	$\frac{1}{6}$	— 792°
				17,0	17,062	16,580	16,585	—132		
270	$\frac{1}{2}$	300	600	18,2	18,318	18,317	18,088	—209	$\frac{1}{6}$	—1262
				18,1	17,940	18,060	17,787	—212		
271	1	450	450	18,5	18,700	18,177	18,175	—237	$\frac{1}{8}$	—1870
				18,5	18,583	17,900	17,982	—232		
				16,7	16,910	16,323	16,355	—236		
272	1	450	450	17,8	17,975	17,638	17,537	—231		
				17,9	18,028	17,645	17,565	—233		
273	2	300	600	18,2	18,585	18,762	18,487	—198	$\frac{1}{12}$	—2352
				18,3	18,567	18,637	18,400	—194		
		Na^2SO^4	SO^3							
274	4	300	600	18,2	18,348	18,401	18,130	—223	$\frac{1}{12}$	—2682
				18,2	18,305	18,350	18,080	—224		

Digitized by Google

In allen Versuchen ist $p = 13$ Grm.; in den Versuchen No. 270, 271 und 273 ist $q = 0$, in den Versuchen No. 269, 272 und 274 ist $q = 12^c$. Das Resultat ist:

n	(Na^2SO^4Aq, nSO^3Aq)
$\frac{1}{4}$	$-\ 792^c$
$\frac{1}{2}$	$-\ 1262$
1	$-\ 1870$
2	$-\ 2352$
4	$-\ 2682.$

Es findet demnach eine ziemlich bedeutende Absorption von Wärme statt, wenn Schwefelsäure und schwefelsaures Natron in wässriger Lösung auf einander einwirken.

Da es von Wichtigkeit für die folgende Untersuchung ist, auch für die zwischenliegenden Werthe von n die Grösse der Wärmeabsorption zu kennen, so habe ich eine Näherungsformel berechnet, die die Werthe für den vorliegenden Zweck mit hinlänglicher Genauigkeit wiedergiebt, nämlich:

$$(Na^2SO^4Aq, nSO^3Aq) = -\frac{n}{n+0{,}8}\,3300^c.$$

Man findet für $n =$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	2	4
nach der Formel	-786°	-1270°	-1834°	-2356°	-2750°
aus dem Versuch	-792	-1262	-1870	-2352	$-2682.$

2. Neutralisation und Uebersättigung des Natrons durch Salpetersäure. Die Versuche sind ganz wie die entsprechenden Versuche mit Schwefelsäure angestellt; die Concentration der Flüssigkeiten ist ebenfalls dieselbe, nämlich: $Na_2O + 200H_2O$, $N_2O_5 + 200H_2O$ und $NaNO_3 + 100H_2O$. Die Versuchsdaten sind:

(Na^2OAq, N^2O^5Aq)

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0			
275	450	17,9	17,975	18,163	21,798	3403°	$\frac{1}{8}$	27234°
276		17,7	17,916	18,150	21,765	3406		
277		17,5	17,855	18,007	21,660	3404		

Digitized by Google

ad	No. 275	No. 276	No. 577
	0	0	0
t_1	21,783	21,748	21,645
t_2	21,773	21,740	21,635
t_3	21,762	21,725	21,623
t_4	21,750	21,712	21,613
t_5	21,738	21,700	21,600
t_6	21,725	21,688	21,587

$(Na^2N^2O^6Aq, N^2O^5Aq)$

No.	$a=b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0	0		
278	450	18,0	18,425	17,925	18,145	−12°	$\frac{1}{8}$	−78°
		18,0	18,370	17,855	18,080	−14		
		16,8	16,800	16,800	16,780	− 6		
		16,8	16,645	16,692	16,650	− 4		

Wie oben ist $p = 13$ Grm.; in den Versuchen No. 275 bis 277 ist $q = 0$, im Versuch Nr. 278 ist $q = 12°$. Das Resultat der Versuche ist:

$$(Na^2OAq, N^2O^5Aq) \quad = 27234°$$
$$(Na^2N^2O^6Aq, N^2O^5Aq) = -\ 78°$$

Die Neutralisationswärme der Salpetersäure ist demnach um 4144° kleiner als diejenige der Schwefelsäure. Bei der Einwirkung von freier Salpetersäure auf neutrales salpetersaures Natron findet eine Wärmeabsorption statt, die aber nur 3 pro mille der Neutralisationswärme beträgt, während der entsprechende Werth für Schwefelsäure und schwefelsaures Natron 6 Proc. der Neutralisationswärme ist. Da die Absorption bei der Uebersättigung mit Salpetersäure sehr klein ist, habe ich sie nicht für wechselnde Mengen Salpetersäure bestimmt.

3. Neutralisation und Uebersättigung des Natrons mit Chlorwasserstoffsäure. Die Versuche sind ganz wie die

Digitized by Google

vorhergehenden angestellt; die Menge und die Concentration der Lösungen ist dieselbe, z. B. $H^2Cl^2 + 200 H_2O$, und die Beobachtungen sind:

(Na^2OAq, H^2Cl^2Aq)

No.	$a=b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0	0		
279	450	18,1	18,610	18,222	22,169	3438c	$\frac{1}{8}$	27480c
280		18,0	18,500	18,150	22,070	3430		
281		17,7	18,378	17,910	21,896	3438		

ad	No. 279	No. 280	No. 281
	0	0	0
t_1	22,153	22,054	21,885
t_2	22,143	22,043	21,870
t_3	22,128	22,028	21,858
t_4	22,115	22,018	21,844
t_5	22,103	22,005	21,831
t_6	22,090	21,990	21,818

(Na^2Cl^2Aq, H^2Cl^2Aq)

No.	$a=b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0	0		
282	450	17,7	18,048	17,960	17,995	−8c	$\frac{1}{8}$	−64c
		17,7	17,935	17,910	17,913	−8		

In diesen Versuchen ist $p = 13$ Grm. und $q = 0$. Die Resultate der Versuche Nr. 279—281 sind um $\frac{1}{4}$ Proc. grösser als sie nach der Formel ausfallen würden, weil das durch den chemischen Process gebildete Wasser, $\frac{1}{4}$ Aequivalent von 2,25 Grm., mit in die Berechnung gebracht worden ist. Die Resultate sind:

$$(Na^2OAq, Cl^2H^2Aq) = 27480^c$$
$$(Na^2Cl^2Aq, Cl^2H^2Aq) = -64^c.$$

Diese Werthe liegen denjenigen, welche für die Salpetersäure gefunden sind, sehr nahe, sowohl was die Grösse der Neu-

Digitized by Google

tralisationswärme betrifft, als auch mit Rücksicht auf die geringe Wärmeabsorption, welche bei der Uebersättigung eintritt. Die Neutralisationswärme der Schwefelsäure stimmt ziemlich gut mit der von den Herren Favre und Silbermann gefundenen überein, die der Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure ist dagegen um 10 bis 12 Proc. kleiner als der von F. und S. gegebene Werth.

4. Die Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch Salpetersäure ist in umfassender Weise untersucht, da sie als Grundlage der Untersuchung über die partielle Zersetzung dient.

Der erste Abschnitt umfasst die Einwirkung verschiedener Mengen Salpetersäure, $\frac{1}{8}$ bis 3 Aequivalente, auf ein Aequivalent schwefelsaures Natron. Die Concentration der Salzlösung ist wie vorher $Na^2SO^4 + 200H^2O$, die der Salpetersäure variirt zwischen $N^2O^5 + 100H^2O$ und $N^2O^5 + 300H^2O$, indessen haben die Versuche constatirt, dass die Wärmeentwicklung, welche eine Salpetersäure, die schon 100 Aequivalente Wasser enthält, durch Verdünnung mit anderen 100 Aequivalenten Wasser hervorbringt, so gering ist, dass sie hier ganz ausser Acht gelassen werden kann. Die Versuche der ersten Gruppe sind in der Tabelle p. 106 aufgeführt.

In diesen Versuchen ist $p = 13$ Grm. und $q = 12°$. Schon ein flüchtiger Blick auf die Resultate

n	(Na^2SO^4Aq, nN^2O^5Aq)
$\frac{1}{8}$	$-$ 904^c
$\frac{1}{4}$	$-$ 1616
$\frac{1}{2}$	$-$ 2584
1	$-$ 3504
2	$-$ 4052
3	$-$ 4100

zeigt, dass die Grösse der Zersetzung mit der Salpetersäuremenge wächst; die vollständige Zersetzung des schwefelsauren Natron in salpetersaures Natron würde eine Wärmeabsorption von 4144^c erfordern.

Der zweite Abschnitt dieser Versuchsreihe enthält die Reaction von 2 Aequivalenten Salpetersäure auf 1 Aequivalent saures schwefelsaures Natron von verschiedener Acidität. (Vergl. Tabelle p. 107):

Digitized by Google

(Na^2SO^4Aq, nN^2O^5Aq)

No.	n	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		N^2O^5	Na^2SO^4	0	0	0	0			
283	$\frac{1}{8}$	450Gr.	450Gr.	17,3	17,110	17,250	17,045	—112c	$\frac{1}{8}$	— 904c
				19,8	20,240	20,060	20,000	—115		
				19,6	20,060	19,912	19,850	—112		
284	$\frac{1}{4}$	450	450	17,5	18,140	17,500	17,585	—200	$\frac{1}{8}$	—1616
				17,5	18,053	17,400	17,485	—204		
285	$\frac{1}{2}$	450	450	17,6	18,500	17,620	17,685	—324	$\frac{1}{8}$	—2584
				17,6	18,385	17,510	17,575	—322		
286	1	450	450	18,0	18,590	17,760	17,680	—433	$\frac{1}{8}$	—3504
				18,0	18,610	17,755	17,687	—443		
287	2	450	450	18,5	19,118	18,610	18,288	—510	$\frac{1}{8}$	—4052
				18,3	18,900	18,050	17,905	—503		
		Na^2SO^4	N^2O^5							
288	3	360	540	17,3	17,705	17,375	17,045	—410	$\frac{1}{5}$	—4100
				17,3	17,485	17,352	16,945	—409		
				17,3	17,510	17,663	17,145	—408		
				17,2	17,500	17,530	17,055	—413		

Digitized by Google

$(Na^2SO^4 \cdot \gamma SO^3 Aq, 2 N^2O^5 Aq)$

No.	γ	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
			N^2O^5	0	0	0	0			
289	1	300	600	18,5	18,612	18,900	18,615	— 167°	$\frac{1}{12}$	— 1956°
				18,4	18,655	18,012	18,040	— 159		
290	2	450	450	19,5	19,780	19,555	19,475	— 164	$\frac{1}{8}$	— 1328
				19,0	19,900	19,545	19,525	— 168		
291	3	450	450	17,6	17,643	17,078	17,200	— 132	$\frac{1}{8}$	— 1040
				17,5	17,500	17,360	17,273	— 128		

In diesen Versuchen ist $p = 13$ Grm. und $q = 12°$; an diese reiht sich noch für $\gamma = 0$ der Versuch No. 287, und die ganze Reihe wird dann:

γ	$(Na^2SO^4 \cdot \gamma SO^3 Aq, 2 N^2O^5 Aq)$
0	— 4052°
1	— 1956
2	— 1328
3	— 1040.

Während in den Versuchen No. 283—288 1 Aequivalent Schwefelsäure auf $\frac{1}{8}$ bis 3 Aequivalente Salpetersäure reagirte, treten in den letzten Versuchen 2 Aequivalente Salpetersäure mit 1 bis 4 Aequivalente Schwefelsäure in Reaction.

Digitized by Google

Im dritten Abschnitt dieser Versuchsreihe wirkte Salpetersäure auf ein Gemisch von gleichen Aequivalenten von schwefelsaurem und salpetersaurem Natron. Diese Versuche sind angestellt, um den Einfluss von schon fertig gebildetem salpetersaurem Natron auf den Verlauf der Zersetzung zu untersuchen. Die Versuche sind:

$$(\tfrac{1}{2}Na^2SO^4 \cdot \tfrac{1}{2}Na^2N^2O^6Aq, \beta N^2O^5Aq)$$

No.	β	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		N^2O^5		°	°	°	°	°		°
292	$\frac{1}{4}$	300 Gr.	600 Gr.	18,7	18,898	18,155	18,190	− 183	$\frac{1}{6}$	− 1092
				18,7	18,955	18,065	18,150	− 181		
293	$\frac{1}{2}$	300	600	18,7	19,032	19,005	18,730	− 252	$\frac{1}{8}$	− 1522
				18,7	18,963	18,955	18,670	− 255		
294	1	450	450	18,6	19,253	18,650	18,672	− 239	$\frac{1}{8}$	− 1936
				18,7	19,215	18,682	18,663	− 245		

In diesen Versuchen ist $p = 13$ Grm. und $q = 12°$. Die Resultate werden weiter unten eingehender discutirt (vergl. p. 122).

Digitized by Google

5. Zersetzung des schwefelsauren Natrons mittelst Chlorwasserstoffsäure. Die Versuche sind in derselben Weise ausgeführt wie die entsprechenden mit der Salpetersäure, enthalten aber nur die Reaction der Chlorwasserstoffsäure aufs neutrale schwefelsaure Natron. Das Detail der Versuche ist folgendes:

(Na^2SO^4Aq, nH^2Cl^2Aq)

No.	n	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		H^2Cl^2	Na^2SO^4	0	0	0	0			
295	½	300	600	16,3	16,690	16,970	16,420	− 417°	$\frac{1}{6}$	− 2494°
				16,4	16,655	15,880	15,680	− 412		
296	1	450	450	17,0	17,318	16,537	16,462	− 420	$\frac{1}{8}$	− 3364
				17,0	17,783	16,507	16,675	− 421		
		Na^2SO^4	H^2Cl^2							
297	2	300	600	16,5	17,240	16,608	16,440	− 307	$\frac{1}{12}$	− 3756
				16,7	17,025	16,630	16,412	− 317		
298	4	300	600	18,5	18,840	18,400	18,360	− 160	$\frac{1}{24}$	− 3792
				18,5	18,750	18,280	18,255	− 156		

In diesen Versuchen ist $p = 13$ Grm.; in den Versuchen No. 295, 297 und 298 ist $q = 12°$, im Versuch No. 296 dagegen $q = 0$. Die Versuche sind von ½ bis 4 Aequivalente Chlorwasserstoffsäure ausgedehnt, und die Resultate sind:

n	(Na^2SO^4Aq, H^2Cl^2Aq)	n	(Na^2SO^4Aq, H^2Cl^2Aq)
½	− 2494°	2	− 3756°
1	− 3364	4	− 3792.

Digitized by Google

Wie bei den entsprechenden Versuchen mit der Salpetersäure beobachtet man auch hier eine mit der Menge der Chlorwasserstoffsäure wachsende Zersetzung des schwefelsauren Natrons, dessen vollständige Zersetzung einer Wärmeabsorption von 3898° entspricht.

---

6. Zersetzung des salpetersauren Natrons und des Chlornatriums mittelst Schwefelsäure. Das Detail der Versuche, in welchen 1 und 2 Aequivalente Schwefelsäure auf 1 Aequivalent des Natronsalzes einwirken, ist folgendes:

No.		T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
299	$(Na^2N^2O^6Aq, SO^3Aq)$	16,9°	17,105°	17,047°	17,150°	79°	$\frac{1}{8}$	576°
		16,9	17,125	17,040	17,140	65		
300	$(Na^2N^2O^6Aq, 2SO^3Aq)$	17,2	17,470	17,050	17,350	94	$\frac{1}{8}$	758
		17,3	17,390	17,075	17,320	95		
301	(Na^2Cl^2Aq, SO^3Aq)	18,6	19,100	18,963	19,100	64	$\frac{1}{8}$	488
		18,6	19,135	18,862	16,060	58		
302	$(Na^2Cl^2Aq, 2SO^3Aq)$	17,6	17,420	17,745	17,673	81	$\frac{1}{8}$	672
		17,5	17,345	17,750	17,645	87		

In den Versuchen ist $a = b = 450$ Grm., in No. 299 ist $p = 10$ Grm. und $q = 12°$, in den übrigen Versuchen $p = 13$ Grm. und $q = 0$.

Digitized by Google

III.

Discussion der experimentellen Resultate.

Aus den in dem vorhergehenden Abschnitte mitgetheilten Versuchen gehen folgende allgemeine Resultate hervor: 1) wenn Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure auf schwefelsaures Natron in verdünnter wässriger Lösung wirkt, ist die Reaction von einer Absorption von Wärme begleitet; 2) wenn Schwefelsäure auf salpetersaures Natron oder Chlornatrium einwirkt, ist die Reaction von einer Wärmeentwicklung begleitet.

Die bei diesen Reactionen eintretende Wärmetönung ist von der Grösse der partiellen Zersetzung abhängig. Ferner ist es einleuchtend, dass, wenn ein Aequivalent Schwefelsäure auf ein Aequivalent salpetersaures Natron einwirkt, die Bestandtheile sich in derselben Weise verbinden, als wenn ein Aequivalent Salpetersäure auf ein Aequivalent schwefelsaures Natron einwirkt, oder als wenn ein Aequivalent Natron, ein Aequivalent Salpetersäure und ein Aequivalent Schwefelsäure gleichzeitig auf einander einwirken. Die Flüssigkeit wird in allen drei Fällen nach beendeter Reaction dieselben Verbindungen enthalten.

Nun ist nach den Principien für die Wärmeentwicklung bei chemischen Versuchen, wie ich sie oben p. 10 entwickelt habe, die Wärmeentwicklung dieselbe, es mögen die drei Körper A, B und A' gleichzeitig oder nacheinander auf einander wirken, nämlich

$$(A, B, A') = (A, B) + (AB, A') = (A', B) + (A'B, A),$$

woraus hervorgeht, dass

$$(A'B, A) - (AB, A') = (A, B) - (A', B) \quad \dots . \quad (1)$$

Setzt man nun in dieser Formel

$$B = Na^2OAq$$
$$A = SO^3Aq$$
$$A' = N^2O^5Aq,$$

so resultirt

$$\left.\begin{array}{l} +(Na^2N^2O^6Aq, SO^3Aq) \\ -(Na^2SO^4Aq, N^2O^5Aq) \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} +(Na^2OAq, SO^3Aq) \\ -(Na^2OAq, N^2O^5Aq). \end{array}\right.$$

Digitized by Google

Wenn 1 Aequivalent Schwefelsäure gleich 1 Molecül, dagegen 1 Aequivalent Salpetersäure gleich 2 Molecüle oder N_2O_5 angenommen wird, dann folgt aus der Formel:

Die Differenz zwischen den Wärmetönungen bei der Reaction von 1 Aeq. Schwefelsäure auf 1 Aeq. salpetersaures Natron und der Reaction von 1 Aeq. Salpetersäure auf 1 Aeq. schwefelsaures Natron ist gleich der Differenz zwischen der bei der Neutralisation der beiden Säuren durch Natron entwickelten Wärmemengen.

Die Versuche geben für die beiden Differenzen:

$$31378^c - 27234^c = 4144^c$$
$$576^c - (-3504^c) = 4080^c.$$

Die Theorie wird durch diese Zahlen vollständig befriedigt; denn der Unterschied der beiden Zahlen beträgt nur 64° oder 2 pro mille der Neutralisationswärme, und weiter erstreckt sich die Genauigkeit der Versuche nicht. Die entsprechenden Resultate für die Chlorwasserstoffsäure erhält man, wenn in die Formel (1) H^2Cl^2Aq anstatt A eintritt; es ist dann

$$31378^c - 27480^c = 3898^c$$
$$488^c - (-3364^c) = 3852^c.$$

Die Differenz ist hier nur 46° oder $1\frac{1}{2}$ pro mille der Neutralisationswärme, und diese Versuche bestätigen ebenfalls die Gültigkeit des allgemeinen Satzes.

1. Die Grösse der partiellen Zersetzung.

Von Seiten der Theorie bietet die Aufgabe, aus den oben gefundenen Werthen die Grösse der partiellen Zersetzung zu berechnen, keine Schwierigkeiten, die praktische Lösung ist aber mit einiger Weitläufigkeit verbunden, weil viele experimentell bestimmte Werthe benutzt werden müssen.

Als Beispiel wollen wir annehmen, dass 1 Aeq. Salpetersäure auf 1 Aeq. schwefelsaures Natron einwirkt, und dass x Aequivalente schwefelsaures Natron zersetzt werden, dann ist die Zusammensetzung der Flüssigkeit nach beendeter Reaction, wenn

Digitized by Google

B, A und A' bezugsweise $Na^2 Aq$, $SO^3 Aq$ und $N^2 O^5 Aq$ bezeichnen, durch die folgende Formel ausgedrückt:

$$(1-x) B A + x B A' + x A + (1-x) A'.$$

Die dieser Reaction entsprechende Wärmetönung hat demnach ihren Ursprung in folgenden Wirkungen:

1) Zersetzung von x Aeq. des Salzes BA oder $Na^2 SO^4$,
2) Bildung von x Aeq. des Salzes BA' oder $Na^2 N^2 O^6$,
3) Reaction von x Aeq. der Säure A auf $(1-x)$ Aeq. des Salzes BA,
4) Reaction von $(1-x)$ Aeq. der Säure A' auf x Aeq. des Salzes BA' und
5) Reaction von x Aeq. der Säure A auf $(1-x)$ Aeq. der Säure A'.

Die resultirende Wärmetönung lässt sich demnach durch folgende Formel ausdrücken:

$$(BA, A') = x[(B, A') - (B, A)] + [(1-x) BA, xA] + [xBA', (1-x) A'] + [(1-x) A', xA] \quad . \; . \; (2)$$

Alle in diese Formel eintretenden Processe sind oben calorimetrisch untersucht worden, mit Ausnahme des letzten, welcher die Reaction der Schwefelsäure auf Salpetersäure ausdrückt; die Wärmetönung ist bei diesem Processe so klein, dass sie nicht genau gemessen werden kann.

Das erste Glied enthält die Differenz der Wärmeentwicklung bei der Neutralisation des Natrons durch Salpetersäure und Schwefelsäure; das zweite Glied enthält die Wärmeentwicklung bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf schwefelsaures Natron, welche ich oben für verschiedene Verhältnisse bestimmt habe; das dritte Glied enthält die Wärmeentwicklung bei der Einwirkung von Salpetersäure auf salpetersaures Natron; es ist dieses Glied nur ein Bruchtheil von -78^c und demnach sehr klein im Verhältniss zu den anderen Grössen. Vernachlässigen wir dieses und das letzte Glied, welches ebenfalls zu klein ist, um bestimmt werden zu können, und setzen wir in die Formel anstatt A, A' und B die entsprechenden Körper, dann erhalten wir die einfachere Formel:

$$(Na^2 SO^4 Aq, N^2 O^5 Aq) = -3504^c$$
$$= -x \cdot 4144^c + (1-x)\left(Na^2 SO^4 Aq, \frac{x}{1-x} SO^3 Aq\right);$$

Digitized by Google

denn nach den oben angegebenen Versuchen No. 286 ist die Wärmetönung bei der Einwirkung von 1 Aeq. Salpetersäure auf 1 Aeq. schwefelsaures Natron gleich -3504^c.

Um nun x oder die Grösse der Zersetzung zu bestimmen, muss man aus dieser Formel unter Benutzung der oben gefundenen Werthe für das zweite Glied (Versuch No. 269—274) einen der Formel entsprechenden Werth von x suchen. Sehr gut wird die Gleichung befriedigt durch $x = \frac{2}{3}$, denn es ist dann

$$-\tfrac{2}{3} \cdot 4144^c + \tfrac{1}{3}(Na^2SO^4Aq, 2SO^3Aq) = -\tfrac{2}{3} \cdot 4144^c - \tfrac{1}{3} \cdot 2352^c = -3547^c.$$

Die Differenz zwischen diesem Werthe und dem durch den Versuch gefundenen -3504^c beträgt nun 43^c oder $1\frac{1}{4}$ pro mille der Neutralisationswärme. Für den umgekehrten Versuch findet man

$$(Na^2N^2O^6Aq, SO^3Aq) = 598^c$$
$$= (1-x)\,4144^c + (1-x)\left(Na^2SO^4Aq, \frac{x}{1-x}SO^3Aq\right).$$

Der Versuch No. 299 hat für diesen Process 576^c gegeben; die Differenz ist 22^c oder nur $\frac{7}{10}$ pro mille der Neutralisationswärme. Es folgt also aus dieser Untersuchung, dass

a) wenn gleiche Aequivalente Natron, Salpetersäure und Schwefelsäure in wässriger Lösung auf einander reagiren, so tritt $\frac{2}{3}$ des Natrons in Verbindung mit der Salpetersäure und $\frac{1}{3}$ mit der Schwefelsäure.

b) Die Theilung der Basis zwischen den beiden Säuren ist dieselbe, es mag das Natron vor der Reaction als schwefelsaures oder als salpetersaures Salz zugegen gewesen sein.

c) Die Salpetersäure hat demnach ein doppelt so grosses Bestreben, sich mit der Basis zu sättigen, als die Schwefelsäure, und ist also auf nassem Wege eine bedeutend stärkere Säure als diese.

Für die fernere Behandlung der hierher gehörigen Phänomene bedarf es eines Ausdrucks für dieses eigenthümliche Bestreben der Säuren nach Neutralisation, welches unabhängig von der Grösse der Neutralisationswärme zu sein scheint. Ich bezeichne deshalb

Digitized by Google

mit „Avidität" das Bestreben der Säuren nach Neutralisation.

Die Avidität der Salpetersäure ist dem Natron gegenüber demnach doppelt so gross wie die der Schwefelsäure. Dasselbe Resultat erhält man für die Chlorwasserstoffsäure. Setzen wir in die Formel (2)

$$B = Na^2 O\,Aq$$
$$A = SO^3\,Aq$$
$$A' = H^2 Cl^2\,Aq$$
$$x = \tfrac{2}{3},$$

dann resultirt, indem $(Na^2O\,Aq, H^2Cl^2\,Aq) = 27480^c$,

$$\begin{array}{c}(Na^2SO^4\,Aq, H^2Cl^2\,Aq)\\ = -\tfrac{2}{3}\cdot 3898^c - \tfrac{1}{3}\cdot 2352^c\end{array} = \begin{cases} -\,3383^c & \text{Theorie}\\ -\,3364^c & \text{Versuch}\end{cases}$$

$$\begin{array}{c}(Na^2Cl^2\,Aq, SO^3\,Aq)\\ = +\tfrac{1}{3}\cdot 3898^c - \tfrac{1}{3}\cdot 2352^c\end{array} = \begin{cases} +\,515^c & \text{Theorie}\\ +\,488^c & \text{Versuch}\end{cases}$$

Die Differenzen zwischen dem berechneten und dem gefundenen Werthe betragen also nur 19° und 27° oder weniger als 1 pro mille der Neutralisationswärme.

Dem Natron gegenüber ist die Avidität der Chlorwasserstoffsäure also doppelt so gross wie die der Schwefelsäure und gleich derjenigen der Salpetersäure.

Aehnliche Versuche sind mit einer grossen Anzahl Säuren angestellt worden. Die Avidität ist für keine der untersuchten Säuren so gross wie für die Salpetersäure und die Chlorwasserstoffsäure, theils aber grösser als die der Schwefelsäure, theils geringer, und für einige Säuren ist sie fast Null. Die hierher gehörigen Versuche und die daraus zu ziehenden Folgerungen werde ich weiter unten mittheilen.

2. Das Berthollet'sche Gesetz der partiellen Zersetzung.

Nach dem Berthollet'schen Gesetze theilt sich die Basis zwischen den Säuren, die gleichzeitig auf sie einwirken, in einem Verhältnisse, das von der „Affinität" und der Masse der Säuren abhängig ist. Bezeichnet M und M' die Masse und x und x' die Affinität der Säuren, dann ist das Verhältniss:

$$r = \frac{Mx}{M'x'}.$$

Digitized by Google

Nun ist aber die Masse gleich dem Producte aus dem Aequivalentgewicht und der Anzahl der Aequivalente der Säure dividirt durch die Acceleration, oder:

$$Mx = \frac{aAx}{g} \qquad M'x' = \frac{a'A'x'}{g},$$

indem A und A' das Aequivalentgewicht, a und a' die Anzahl der Aequivalente bezeichnet; es ist demnach:

$$r = \frac{aAx}{a'A'x'}.$$

Was Berthollet „Affinität“ nennt, ist aber in diesen Fällen nach seiner eigenen Angabe die Sättigungscapacität oder der reciproke Werth des Aequivalents, oder es ist:

$$\frac{x}{x'} = \frac{A'}{A},$$

und es reducirt sich der Ausdruck für r zu:

$$r = \frac{a}{a'}.$$

Sind nun b Aequivalente der Basis zugegen und

$$b < a + a',$$

weil sonst vollständige Sättigung der Säure eintreten würde, und bezeichnet β und β' die Anzahl Aequivalente der Basis, welche mit der respectiven Säure verbunden werden, dann ist

$$\frac{\beta}{\beta'} = \frac{a}{a'}$$
$$\beta + \beta' = b,$$

woraus dann hervorgeht:

$$\beta = \frac{ab}{a + a'} \text{ und } \beta' = \frac{a'b}{a + a'} \quad . \; . \; . \; . \quad (3)$$

Aus diesen Formeln berechnet sich leicht die Grösse der Zersetzung für verschiedene Quantitäten Säure. Setzen wir für unsern speciellen Fall:

$$a = a' = b = 1$$

dann erhalten wir:

$$\beta = \beta' = \tfrac{1}{2}.$$

Wir haben aber oben gefunden, dass für gleiche Aequivalente Schwefelsäure, Salpetersäure und Natron dieses sich so zwischen den Säuren theilt, dass

$$\beta = \tfrac{1}{3} \text{ und } \beta' = \tfrac{2}{3}.$$

Digitized by Google

Hieraus folgt, dass die Formel (3) und damit die Berthollet'sche Theorie nicht mit der Erfahrung übereinstimmt. Man könnte aber vielleicht geneigt sein, dem Berthollet'schen Ausdruck „Affinität" eine dem obigen Ausdruck „Avidität" ähnliche Bedeutung beizulegen.

Setzt man deshalb in den für r oben angegebenen Ausdruck $Ax = m$ und $A'x' = m'$, dann erhält man die folgende Ausdrücke für β und β':[1])

$$\beta = \frac{amb}{am + a'm'} \qquad \beta' = \frac{a'm'b}{am + a'm'} \quad . \; . \quad (4)$$

Diese Formeln geben zwar für $a = a_1 = b = 1$:

$$\beta = \tfrac{1}{3} \text{ und } \beta' = \tfrac{2}{3},$$

wenn man $m' = 2m$ annimmt; dass aber auch diese Formeln nicht mit der Erfahrung übereinstimmen, wird sich gleich herausstellen. Ich habe oben, Versuch No. 283—288, die Resultate angegeben, welche ich für die Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch verschiedene Quantitäten Salpetersäure gefunden habe. Setzen wir in die Formeln (4) $a = b = 1$ und $m' = 2m$, dann erhalten wir die Werthe:

$$\beta = \frac{1}{1+2a'} \text{ und } \beta' = \frac{2a'}{1+2a'}.$$

Die Grösse der Zersetzung ist demnach:

$$(Na^2SO^4Aq, a'N^2O^5Aq) = \frac{2a'}{1+2a'}[(Na^2OAq, N^2O^5Aq) - (Na^2OAq, SO^3Aq)]$$
$$+ \frac{1}{1+2a'}(Na^2SO^4Aq, 2a'SO^3Aq).$$

Dieser Formel entsprechen nun folgende Werthe:

a'	$(Na^2SO^4Aq, a'N^2O^5Aq)$	Berechnung	Versuch
$\frac{1}{8}$	$-\frac{1}{5}.4144^\circ - \frac{4}{5}.\ 786^\circ =$	-1456° . . .	$-\ 904^\circ$
$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{3}.4144 - \frac{2}{3}.1264 =$	-2626 . . .	-1616
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}.4144 - \frac{1}{2}.1876 =$	-3010 . . .	-2584
1	$-\frac{2}{3}.4144 - \frac{1}{3}.2352 =$	-3548 . . .	-3504
2	$-\frac{4}{5}.4144 - \frac{1}{5}.2540 =$	-3824 . . .	-4052
3	$-\frac{6}{7}.4144 - \frac{1}{7}.2560 =$	-3918 . . .	-4100

[1]) In vielen Hand- und Lehrbüchern findet man diese Formeln als der Berthollet'sche Theorie entsprechend angegeben; der Theorie entspricht aber die Formel (3).

Digitized by Google

Die durch die Formel abgeleiteten Werthe stimmen demnach durchaus nicht mit den Versuchen überein, und daraus folgt:

> Die Berthollet'sche Theorie stimmt nicht mit der Erfahrung überein in der Form, in welcher sie gewöhnlich aufgefasst wird.

Indessen ist sicher festgestellt, dass Berthollet's Grundgedanke, die partielle Zersetzung als eine vereinigte Wirkung der Masse der Körper und anderer ihnen beiwohnenden Eigenschaften aufzufassen mit der Erfahrung übereinstimmt, und es ist nur die Art und Weise, in welcher Berthollet seine Gedanken formulirt hat, die als unrichtig angesehen werden muss.

3. Die Wirkung der Masse.

Eine von der Berthollet'schen Formel ziemlich abweichende ist von Hrn. Guldberg[1]) aufgestellt worden. Für unseren speciellen Zweck lässt sich die Sache folgendermassen ausdrücken. Wenn P und Q zwei Körper bezeichnen, welche durch (doppelte) Zersetzung die Körper R und S geben, und alle vier Körper gleichzeitig zugegen sind, und zwar in einer Anzahl von Aequivalenten, die durch α, β, γ und δ bezeichnet werden können, dann entsteht durch die Reaction dieser vier Körper eine Mischung von der Zusammensetzung:

$$(\alpha - x)\,P + (\beta - x)\,Q + (\gamma + x)\,R + (\delta + x)\,S \quad . \quad (5)$$

Wenn nun z. B. P schwefelsaures Natron und Q Salpetersäure bezeichnet, dann kann R Schwefelsäure und S salpetersaures Natron bezeichnen; denn P und Q geben durch Zersetzung R und S. Vor der Zersetzung hat man demnach die Verbindungen:

$$\alpha Na^2SO^4Aq + \beta N^2O^5Aq + \gamma SO^3Aq + \delta Na^2N^2O^6Aq \quad . \quad (6)$$

Nach der Zersetzung hat man dagegen:

$$\left.\begin{array}{l}(\alpha - x)\,Na^2SO^4Aq + (\gamma + x)\,SO^3Aq \\ (\beta - x)\,N^2O^5Aq \quad + (\delta + x)\,Na^2N^2O^6Aq\end{array}\right\} \quad . \quad . \quad (7)$$

indem x Aeq. schwefelsaures Natron durch Salpetersäure zersetzt worden sind. Bezeichnet man nun mit k die Stärke, mit welcher der Process (Na^2SO^4Aq, N^2O^5Aq) auftritt, und diejenige des umgekehrten

[1]) Études sur les affinités chimiques par C. M. Guldberg et P. Waage. Christiania 1867.

Digitized by Google

Processes ($Na^2N^2O^6Aq$, SO^3Aq) mit $\frac{1}{k_1}$, dann ist nach der Guldberg'schen Theorie:

$$k(\alpha - x)(\beta - x) = \frac{1}{k_1}(\gamma + x)(\delta + x) \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

woraus sich dann für specielle Fälle der Werth x oder die Grösse der Zersetzung berechnet.

Bezeichnet man mit n^2 das Product kk_1, dann ist:

$$x = \frac{n^2(\alpha+\beta)+\gamma+\delta-\sqrt{[n^2(\alpha+\beta)+\gamma+\delta]^2-4(n^2-1)(n^2\alpha\beta-\gamma\delta)}}{2(n^2-1)} \quad (9)$$

Um diese Formel anwenden zu können, ist es nothwendig, die Grösse n zu bestimmen; dieses geschieht einfach dadurch, dass man die Grösse der Zersetzung bestimmt für den einfachen Fall, d. h. für die Reaction von 1 Aeq. schwefelsaures Natron auf 1 Aeq. Salpetersäure. Es ist dann

$$\alpha = \beta = 1$$
$$\gamma = \delta = 0$$

und die Formel (9) giebt den einfachen Werth

$$x = \frac{n}{n+1}.$$

Nun haben wir oben gefunden, dass für diesen Fall die Grösse der Zersetzung $\frac{2}{3}$ ist, es ist demnach

$$x = \frac{n}{n+1} = \frac{2}{3},$$

woraus hervorgeht, dass

$$n = 2.$$

Setzen wir diesen Werth in die Formel (9), dann erhalten wir:

$$x = \frac{1}{6}\Big(4(\alpha+\beta)+\gamma+\delta - \sqrt{[4(\alpha+\beta)+\gamma+\delta]^2 - 12(4\alpha\beta-\gamma\delta)}\Big) \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

welche Formel für alle Reactionen zwischen Schwefelsäure, Salpetersäure und Natron anwendbar ist.

4. Experimentelle Prüfung der Guldberg'schen Theorie.

Die oben entwickelte Formel (10) kann durch die mitgetheilten experimentellen Untersuchungen einer Prüfung unter-

Digitized by Google

worfen werden. Sie drückt die Grösse der partiellen Zersetzung aus, welche bei der Reaction:

$$R = (\alpha\, Na^2SO^4Aq, \beta\, N^2O^5Aq, \gamma\, SO^3Aq, \delta\, Na^2N^2O^6Aq)$$

eintreten würde. Bezeichnen wir nun wie vorher der Kürze halber

Na^2SO^4Aq	durch	BA
$Na^2N^2O^6Aq$	„	BA'
SO^3Aq	„	A
N^2O^5Aq	„	A',

so wird die Reactionsformel:

$$R = (\alpha BA, \beta A', \gamma A, \delta BA').$$

Durch die Reaction vertheilen sich die Bestandtheile folgendermaassen:

$$(\alpha - x)BA + (\beta - x)A' + (\gamma + x)A + (\delta + x)BA',$$

und die Formel (10) giebt nun den Werth von x für alle Werthe von α, β, γ und δ. Das vorliegende Material enthält 4 Gruppen von Versuchen zur Prüfung der Formel.

Die 1. Gruppe umfasst die Versuche No. 283—288; in diesen ist

$$R = (BA, \beta A')$$
$$\alpha = 1$$
$$\gamma = \delta = 0$$
$$x = \tfrac{2}{3}\left(1 + \beta - \sqrt{(1+\beta)^2 - 3\beta}\right).$$

Die Wärmetönung, R, folgt aus den Versuchen und würde mit Vernachlässigung der Reactionen, deren Wärmetönung verschwindend sind (vergl. oben Seite 113), durch die Formel:

$$(BA, \beta A') = x[(B, A') - (B, A)] + (1 - x)\left(BA, \frac{x}{1-x}A\right)$$

ausgedrückt sein. Setzen wir in diese Formel

$$(B, A') = 27234^c$$
$$(B, A) = 31378,$$

dann erhalten wir für die Berechnung die Formel

$$(BA, \beta A) = -4144^c x + (1 - x)\left(BA, \frac{x}{1-x}A\right).$$

Digitized by Google

Man findet dann (vergl. S. 102) für die verschiedenen Werthe von β:

β	x	$(1-x)\left(BA, \frac{x}{1-x} A\right)$	$(BA, \beta A')$	
			Berechnung	Versuch
$\frac{1}{8}$	0,121	-424^c	-924^c	-904^c
$\frac{1}{4}$	0,232	-694	-1656	-1616
$\frac{1}{2}$	0,423	-910	-2662	-2584
1	0,667	-784	-3546	-3504
2	0,845	-446	-3948	-4052
3	0,903	-296	-4038	-4100

Man hat hier eine grosse Uebereinstimmung zwischen der Formel und den aus den Versuchen abgeleiteten Werthen; die grösste Abweichung beträgt 104^c oder nur 3 pro mille der Neutralisationswärme.

Die zweite Gruppe umfasst die Versuche No. 289—291; die Reaction ist

$$(BA^{1+\gamma}, 2A'),$$

zu welcher Reihe auch der Versuch No. 287 für den Werth $\gamma = 0$ gehört.

Um die Resultate für diese Reaction nach der Guldberg-schen Formel ableiten zu können, muss man daran erinnern, dass

$$(BA^{1+\gamma}, 2A') = (BA, \gamma A, 2A') - (BA, \gamma A),$$

und die Formel für die thermische Reaction wird:

$$(BA^{1+\gamma}, 2A') = \begin{cases} -4144^c \cdot x + (1-x)\left(BA, \frac{\gamma + x}{1-x} A\right) \\ -(BA, \gamma A), \end{cases}$$

es ist dann

$$\alpha = 1$$
$$\beta = 2$$
$$\delta = 0$$

$$x = \frac{12 + \gamma - \sqrt{(12+\gamma)^2 - 96}}{6}.$$

Digitized by Google

Man findet für die verschiedenen Werthe von γ folgende Grössen:

γ	x	$(1-x)\left(BA, \frac{\gamma + x}{1-x} A\right)$	$(BA, \gamma A)$	$(BA^{1+\gamma}, 2A')$	
				Berechnung	Versuch
0	0,845	− 446°	0°	− 3948°	− 4052°
1	0,742	− 762	− 1870	− 1964	− 1956
2	0,667	− 998	− 2352	− 1424	− 1328
3	0,607	− 1194	− 2606	− 1102	− 1040

Auch hier ist eine grosse Uebereinstimmung zwischen den Resultaten der Berechnung und derjenigen der Formel; die grösste Abweichung beträgt 3 pro mille der Neutralisationswärme.

Die dritte Gruppe von Versuchen, No. 292—294, entspricht der Reaction

$$(\tfrac{1}{2}BA, \tfrac{1}{2}BA', \beta A');$$

sie ist angestellt worden, um den Einfluss von schon fertig gebildetem salpetersaurem Natron auf den Verlauf des Processes zu untersuchen. Es ist in diesen Versuchen

$$\alpha = \delta = \tfrac{1}{2}$$
$$\gamma = 0$$
$$x = \frac{5 + 8\beta - \sqrt{(5+8\beta)^2 - 96\beta}}{12}.$$

Die thermische Wirkung ist

$$-4144^c \cdot x + (\tfrac{1}{2} - x)\left(BA, \frac{x}{\frac{1}{2} - x} A\right);$$

man findet dann:

β	x	$(\frac{1}{2} - x)\left(BA, \frac{x}{\frac{1}{2}-x} A\right)$	$(\frac{1}{2}BA, \frac{1}{2}BA', \beta A')$	
			Berechnung	Versuch
$\frac{1}{4}$	0,167	− 432°	− 1122°	− 1092°
$\frac{1}{2}$	0,271	− 450	− 1572	− 1522
1	0,371	− 334	− 1866	− 1936

Digitized by Google

Die Uebereinstimmung ist auch hier sehr befriedigend; die grösste Abweichung beträgt 70ᶜ oder ungefähr 2 pro mille der Neutralisationswärme.

Die vierte Gruppe von Versuchen, No. 299 und 300, umfasst die Zersetzung des salpetersauren Natrons durch Schwefelsäure, oder

$$(BA', \gamma A).$$

Es ist hier

$$\alpha = \beta = 0$$

$$\delta = 1$$

$$x = -\tfrac{1}{6}\left(1 + \gamma - \sqrt{(1+\gamma)^2 + 12\gamma}\right).$$

Die thermische Wirkung wird

$$(BA', \gamma A) = 4144^c \cdot x + \left(BA, \frac{\gamma - x}{x} A\right) x,$$

und man findet dann:

γ	x	$x\left(BA, \frac{\gamma - x}{x} A\right)$	$(BA', \gamma A)$	
			Berechnung	Versuch
1	0,333	$-$ 786ᶜ	596ᶜ	576ᶜ
2	0,458	$-$ 1200	696	758

Die grösste Abweichung zwischen Berechnung und Versuch beträgt hier 62ᶜ oder 2 pro mille der Neutralisationswärme.

Ganz ähnliche Resultate, wie die eben genannten, erhält man bei der Anwendung der Formeln auf die Versuche mit Chlorwasserstoffsäure oder Chlornatrium. Oben habe ich schon angegeben, dass wenn 1 Aequivalent Chlorwasserstoffsäure auf 1 Aequivalent schwefelsaures Natron einwirkt, $\frac{2}{3}$ Aequivalente dieses Salzes zersetzt werden. Es ist demnach ebenso wie in den Versuchen mit der Salpetersäure:

$$n = 2.$$

Da ferner

$$(Na^2O\,Aq, SO^3\,Aq) - (Na^2O\,Aq, H^2Cl^2\,Aq) = -3898^c,$$

Digitized by Google

so erhalten wir für die den Versuchen No. 295—298 entsprechende Reaction

$$(Na^2SO^4Aq, \beta H^2Cl^2Aq) = -3898^c \cdot x + (1-x)\left(Na^2SO^4Aq, \frac{x}{1-x}SO^3Aq\right),$$

indem

$$x = \tfrac{2}{3}\left(1 + \beta - \sqrt{(1+\beta)^2 - 3\beta}\right) \text{ ist,}$$

folgende Werthe:

β	x	$(1-x)\left(Na^2SO^4Aq, \frac{x}{1-x}SO^3Aq\right)$	$(Na^2SO^4Aq, \beta H^2Cl^2Aq)$ Berechnung	Versuch
$\frac{1}{2}$	0,423	-910^c	-2558^c	-2494^c
1	0,667	-784	-3382	-3364
2	0,845	-446	-3740	-3756
4	0,921	-244	-3834	-3792

Hier die grösste Abweichung zwischen den berechneten und den gefundenen Werthen 64^c oder 2 pro mille der Neutralisationswärme.

In den Versuchen No. 301 und 302 ist die Wärmetönung bestimmt für den Process

$$(Na^2Cl^2Aq, \gamma SO^3Aq);$$

es ist für diesen Fall die Reactionsformel

$$(Na^2Cl^2Aq, \gamma SO^3Aq) = 4144^c \cdot x + x\left(Na^2SO^4Aq), \frac{\gamma - x}{x}SO^3Aq\right),$$

und ferner

$$x = -\tfrac{1}{8}\left(1 + \gamma - \sqrt{(1+\gamma)^2 + 12\gamma}\right).$$

Durch Berechnung erhält man folgende Werthe:

γ	x	$x\left(Na^2SO^4Aq, \frac{\gamma - x}{x}SO^3Aq\right)$	$(Na^2Cl^2Aq, \gamma SO^3Aq)$ Berechnung	Versuch
1	0,333	-786^c	514^c	488^c
2	0,458	-1200	584	672

Auch hier ist die Uebereinstimmung hinlänglich gross; denn die grösste Differenz beträgt 88^c oder 3 pro mille der Neutralisationswärme.

Digitized by Google

5. Allgemeine Resultate.

Die oben durchgeführten Berechnungen zeigen deutlich, dass in allen Anwendungen, welche wir von der Guldberg'schen Formel gemacht haben, eine grosse Annäherung zwischen dem nach dieser Formel berechneten und dem aus meinen Versuchen abgeleiteten Werthe für die Grösse der Zersetzung sich herausgestellt hat, und es ist deshalb wahrscheinlich, dass diese Formel einigermassen den wirklichen Verhältnissen entspricht. Die Grösse n in diesen Formeln ist nichts anderes als das Verhältniss der Avidität der gleichzeitig wirkenden Säuren. Bezeichnet A und A' die beiden Säuren, deren Avidität zur Basis B gleich a und a' ist, dann ist für den Process (BA, A') der Coëfficient $n = \frac{a'}{a}$ und für den umgekehrten Process (BA', A) der Coëfficient $\frac{1}{n} = \frac{a}{a'}$; aber dieses Verhältniss ist eben dasjenige, was ich mit Avidität bezeichne. Ist die Avidität der beiden Säuren gleich gross, also $n = 1$, dann ist nach Formel (8)

$$x = \frac{\alpha\beta - \gamma\delta}{\alpha + \beta + \gamma + \delta},$$

und ist ferner $\gamma = \delta = 0$, dann wird

$$x = \frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta};$$

dieses ist aber dieselbe Formel wie (3), welche den Ausdruck für die Berthollet'sche Theorie bildet, und es ist die letztere demnach nur im speciellen Fall der allgemeineren Formel gültig für Säuren, deren Avidität gleich gross ist.

Die allgemeinen Resultate dieser Untersuchung lassen sich folgendermassen zusammenstellen:

1) Wenn zwei Säuren in wässriger Lösung gleichzeitig auf eine Basis einwirken, deren Menge unzureichend ist, um sie beide vollständig zu neutralisiren, so theilt sich die Basis zwischen den Säuren in der Art, dass sich zwei Salze bilden, und ein Theil beider Säuren im freien Zustande in der Lösung bleibt.
2) Hieraus folgt, dass wenn auf ein Salz eine Säure reagirt, dessen Neutralisationswärme grösser ist

Digitized by Google

als die der Säure des Salzes entsprechende, so ist die Reaction, abgesehen von möglichen Nebenwirkungen, von einer Entwicklung von Wärme begleitet; wenn dagegen die Säure des Salzes die grösste Neutralisationswärme besitzt, so ist die Reaction von einer Wärmeabsorption begleitet.

3) Die Basis theilt sich nicht zwischen den Säuren nach der Anzahl der Aequivalente der Säuren, wie es das Berthollet'sche Gesetz fordert.

4) Auch theilt sich die Basis nicht zwischen den Säuren im Verhältniss der Neutralisationswärmen derselben.

5) Die Stärke, mit welcher die Säuren nach Neutralisation streben, bezeichne ich durch „Avidität".

6) Wenn zwei Säuren in wässriger Lösung auf eine Basis einwirken, und von jedem der drei Stoffe ein Aequivalent zugegen ist, so theilt sich die Basis zwischen den Säuren im Verhältniss zur Avidität derselben.

7) Die Avidität der Schwefelsäure gegen Natron ist halb so gross wie diejenige der Salpetersäure. Wenn 1 Aeq. Natron auf 1 Aeq. Salpetersäure und 1 Aeq. Schwefelsäure gleichzeitig einwirkt, verbindet sich $\frac{2}{3}$ Aeq. des Natrons mit Salpetersäure, $\frac{1}{3}$ Aeq. mit Schwefelsäure.

8) Die Avidität der Chlorwasserstoffsäure gegen Natron ist derjenigen der Salpetersäure fast gleich.

9) Wenn die Säuren in einem anderen Verhältniss als nach gleicher Anzahl von Aequivalenten auf die Basis wirken, so theilt sich die Basis zwischen den Säuren im Verhältniss zur Avidität und der Anzahl Aequivalente, welche zugegen sind; für solche Fälle entspricht die Theilung der Basis zwischen den Säuren mit befriedigender Genauigkeit der von Herrn Guldberg gegebenen theoretischen Formel für die partielle Zersetzung.

Digitized by Google

IV.

Die Grösse der partiellen Zersetzung bei verschiedener Temperatur und verschiedenem Verdünnungsgrade der Lösungen.

Aus der im vorigen Abschnitte mitgetheilten Untersuchung geht hervor, dass die Avidität der Schwefelsäure nur halb so gross ist wie diejenige der Chlorwasserstoffsäure, und dass demnach die partielle Zersetzung zwischen gleichen Aequivalenten Natriumsulfat und Chlorwasserstoffsäure sich in der Art vollzieht, dass $\frac{2}{3}$ des Natriumsulfats in Natriumchlorid verwandelt wird. Nach der Zersetzung enthält die Flüssigkeit $\frac{2}{3}$ Aeq. Natriumchlorid, $\frac{1}{3}$ Aeq. Natriumsulfat, $\frac{2}{3}$ Aeq. Schwefelsäure und $\frac{1}{3}$ Aeq. Chlorwasserstoffsäure.

Die experimentelle Untersuchung, welche als Grundlage dieser Untersuchung diente, wurde bei einer Temperatur von etwa 18° C. durchgeführt; es war demnach wünschenswerth zu untersuchen, ob die Theilung der Basis zwischen den Säuren bei der partiellen Zersetzung sich mit der Temperatur wesentlich ändert oder nicht. Zu diesem Zwecke wurden die Seite 89—96 mitgetheilten Versuche No. 206 bis 265 angestellt. Die Wärmetönung der verschiedenen Reactionen wurde für eine Temperatur von 7,5 bis 8° und ebenfalls für eine Temperatur von 24,5 bis 25° C. bestimmt. Es war demnach ein Unterschied von 17° zwischen der Versuchstemperatur in diesen beiden Versuchsgruppen.

Ferner war es wünschenswerth zu untersuchen, ob die Grösse der partiellen Zersetzung sich wesentlich mit dem Verdünnungsgrade der Lösungen ändere, und die Untersuchung wurde deshalb mit Lösungen in verschiedenen Verdünnungsgraden durchgeführt.

Ich gebe hier nur eine tabellarische Zusammenstellung der Resultate und ersetze der Kürze halber, wie für die Versuche No. 206 bis 625,

$H_2SO_4 + 50H_2O$ durch P
$H_2Cl_2 + 50H_2O$ „ Q
$Na_2SO_4 + 101H_2O$ „ BP
$Na_2Cl_2 + 101H_2O$ „ BQ.

Digitized by Google

Für diesen Verdünnungsgrad war die Wärmetönung:

Reaction	Wärmetönung bei ca. 7,5°	Wärmetönung bei ca. 25°	Formel für die Wärmetönung
(BP, Q)	− 2916°	− 3823°	− 2535° − 51,5 t
(BQ, A)	+ 453	+ 391	+ 481 − 3,6 t
(B, Q) − (B, P)	− 3369°	− 4214°	− 3016° − 47,9 t
(BP, 2P)	− 2262°	− 3154°	− 1879° − 51,0 t
(2BQ, Q)	+ 325	+ 262	+ 352 − 3,7 t
(BP^3, B^2Q^3)	− 66	− 165	− 24 − 5,6 t
Summa	− 2003°	− 3057°	− 1551° − 60,3 t

Die beiden ersten Zeilen enthalten die Wärmetönung bei der Zersetzung von 1 Molecül Na_2SO_4 durch eine äquivalente Menge Chlorwasserstoffsäure, und von 1 Aeq. Chlornatrium Na_2Cl_2 durch eine äquivalente Menge Schwefelsäure; die Differenz dieser beiden Werthe ist, wie ich es oben bewiesen habe, gleich der Differenz zwischen der Neutralisationswärme der Chlorwasserstoffsäure und der Schwefelsäure; sie ist in der 3. Columne enthalten.

Angenommen nun, dass sich $\frac{2}{3}$ der Basis der Chlorwasserstoffsäure anschliesst, wenn 1 Aeq. dieser Säure auf 1 Aeq. Natriumsulfat reagirt, dann kann man sich die Reaction zwischen den 3 Körpern B, P und Q in doppeltem Sinne vor sich gehend denken; z. B. einmal, dass erst B und P sich verbinden und dann Q auf BP wirkt, und zweitens, dass erst $\frac{1}{3}$ BP und $\frac{2}{3}$ BQ gebildet wird, alsdann die gebildete Verbindung $\frac{1}{3}$ BP auf $\frac{2}{3}$ P, d. h. auf den Rest der Schwefelsäure wirkt; ebenfalls dass $\frac{2}{3}$ BQ auf $\frac{1}{3}$ Q, d. h. auf den Rest der Chlorwasserstoffsäure wirkt, und schliesslich, dass die beiden entstandenen Flüssigkeiten mit einander vermischt werden, wodurch die Flüssigkeit dieselben Körper enthalten wird, wie bei der directen Reaction von B, P und Q. Die Wärmetönungen dieser 3 Processe, deren Anfangs- und Endzustand derselbe ist, muss demnach gleich gross sein; d. h.;

$$(B, P, Q) = (B, P) + (BP, Q)$$
$$= \begin{cases} \frac{1}{3}(B, P) + \frac{2}{3}(B, Q) + (\frac{1}{3}BP, \frac{2}{3}P) \\ + (\frac{2}{3}BQ, \frac{1}{3}Q) + (\frac{1}{3}BP^3, \frac{1}{3}B^2Q^3), \end{cases}$$

Digitized by Google

woraus dann folgt, dass

$$(B\,P\,,Q) = \begin{cases} \frac{2}{3}\,[(B\,,Q) - (B\,,P)] \\ +\,\frac{1}{3}\,[(B\,P\,,2\,P) + (2\,B\,Q\,,Q) + (B\,P^3\,,B^2\,Q^3)]. \end{cases}$$

Setzen wir in diese Formel die oben in der Tafel enthaltenen Werthe der 5 Reactionen der rechten Seite der Gleichung ein, dann wird

$$(B\,P\,,Q) = -\tfrac{2}{3}\cdot 3369^c - \tfrac{1}{3}\cdot 2003^c = -2914^c \text{ bei ca. } 7{,}5^0$$
$$= -\tfrac{2}{3}\cdot 4214^c - \tfrac{1}{3}\cdot 3057^c = -3829^c \text{ bei ca. } 35^0$$

Die Resultate der berechneten Werthe von (B P, Q) stimmen ganz mit den directen Ergebnissen der Versuche; denn es ist:

BP + 101 . aq		bei ca. 7,5⁰	bei ca. 25⁰
(B P, Q)	Berechnung	— 2914ᶜ	— 3829ᶜ
	Versuch	— 2916	— 3823

Diese vollständige Uebereinstimmung der durch die Berechnung und durch die directe Messung gefundenen Werthe zeigt, dass die Grundlage der Berechnung richtig ist, und dass die Theilung der Basis zwischen den beiden Säuren, nach dem Verhältniss 2 : 1, sich bei diesen Verdünnungsgraden nicht mit der Temperatur ändert.

Untersuchen wir jetzt die Resultate der zweiten Versuchsgruppe, Versuch No. 228—249. Der Verdünnungsgrad ist in diesen Versuchen doppelt so gross, wie in den oben besprochenen. Wir behalten aber die Bezeichnungen P, Q, B P und B Q bei, wie vorher für die 4 Körper in den stärker verdünnten Lösungen: $H_2SO_4 + 101\,H_2O$, $H_2Cl_2 + 101\,H_2O$, $Na_2SO_4 + 201\,H_2O$ und $Na_2Cl_2 + 201\,H_2O$. Die Versuche haben folgende Resultate ergeben.

Reaction	Wärmetönung bei ca. 7,5⁰	Wärmetönung bei ca. 25⁰	Formel für die Wärmetönung
(B P, Q)	— 2775ᶜ	— 3744ᶜ	— 2380ᶜ — 53,8 *t*
(B Q, P)	+ 669	+ 576	+ 707 — 5,2 *t*
(B, Q) — (B, P)	— 3444ᶜ	— 4320ᶜ	— 3087ᶜ — 48,6 *t*
(B P, 2 P)	— 1800ᶜ	— 2664ᶜ	— 1434ᶜ — 49,2 *t*
(2 B Q, Q)	+ 140	+ 135	+ 142 — 0,3 *t*
(B P³, B² Q³)	+ 114	+ 64	+ 137 — 3,0 *t*
Summa	— 1546ᶜ	— 2465ᶜ	— 1155ᶜ — 52,5 *t*

Digitized by Google

Aus diesen Werthen berechnet man ebenso wie oben die Wärmetönung der Reaction (BP, Q) unter der Voraussetzung, dass die Basis sich im Verhältniss von 2:1 zwischen der Chlorwasserstoffsäure und der Schwefelsäure theilt; es wird dann

$$(BP, Q) = -\tfrac{2}{3}\cdot 3444^c - \tfrac{1}{3}\cdot 1546^c = -2811^c \text{ bei ca. } 7{,}5^0$$
$$= -\tfrac{2}{3}\cdot 4320 - \tfrac{1}{3}\cdot 2465 = -3702 \text{ bei ca. } 25^0$$

BP + 201 . aq		bei ca. 7,5°	bei ca. 25°
(BP, Q)	Berechnung	— 2811°	— 3702°
	Versuch	— 2775	— 3744

Auch in diesem Beispiel ist die Uebereinstimmung zwischen der Berechnung und Beobachtung eine sehr befriedigende, denn Abweichungen wie die von 36 und 58° betragen nur etwa 1 bis 2 pro mille der Neutralisationswärme.

Die 3. Versuchsgruppe No. 250—65 kann nicht für diesen Zweck benutzt werden, da die Wärmetönungen der beiden letzten Reationen, die wegen der starken Verdünnung nicht hinlänglich genau gemessen werden können, fehlen.

Dagegen habe ich einige andere Versuche angestellt, um die Frage näher zu beleuchten. Wenn 1 Aeq. Natron auf 1 Aeq. Schwefelsäure und 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure reagirt, theilt sich die Basis im Verhältniss von 1:2 zwischen den beiden Säuren; wenn man nun $\frac{1}{3}$ Aeq. Natron mit 1 Aeq. Schwefelsäurelösung mischt, ferner $\frac{2}{3}$ Aeq. Natron mit 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäurelösung, dann resultiren zwei Flüssigkeiten, durch deren Mischung eine Flüssigkeit mit gleichen Aequivalenten Natron, Schwefel- und Chlorwasserstoffsäure entstehen würde; zwischen diesen beiden Flüssigkeiten sollte dann keine chemische Reaction, d. h. keine fernere Vertheilung der Basis stattfinden, und die Wärmetönung würde deshalb sehr gering sein.

Die fünfte der Reactionen, (BP^2, B^3Q^3), ist eben die hier besprochene, aber für 3 Aeq. Natron; die entsprechende Wärmetönung ist bei 0° je nach dem Verdünnungsgrade — 8 und + 46°, für 18° wird sie — 41 und + 28°. Diese Werthe betragen nur 1 bis $1^1/_2$ pro mille der Neutralisationswärme und sind demnach verschwindend klein. Um aber den vorliegenden Gegenstand noch eingehender zu untersuchen, bereitete ich Lösungen, in welchen die Basis bei un-

Digitized by Google

veränderter Menge der reagirenden Körper in einem anderen Verhältniss als 2:1 zwischen den Säuren vertheilt wurde, die bei ihrer Mischung aber stets dieselbe Flüssigkeit bildeten. Diese Flüssigkeiten enthielten für 1 Aequivalent der Säure resp. $\frac{5}{7}$ und $\frac{2}{7}$ Natron, $\frac{3}{5}$ und $\frac{2}{5}$, $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2}$. Die Wärmetönung bei dem Vermischen der correspondirenden Flüssigkeiten wurde bei 18° gemessen; das Resultat ist in der folgenden Tabelle enthalten; für das Verhältniss $\frac{2}{3}$ und $\frac{1}{3}$ ist aus den vorigen Tabellen die Wärmetönung bei 18° berechnet. Sämmtliche Versuche sind für 2 Verdünnungsgrade durchgeführt, so dass die Mischungen bezugsweise 150 und 300 Mol. Wasser für je Na_2 enthalten.

$(B^n P, B^{1-n} Q)$

n	$1-n$	150 Mol. H_2O	300 Mol. H_2O	$n:(1-n)$
$\frac{2}{7}$	$\frac{5}{7}$	+ 57c	+ 229c	2:5
$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	− 41	+ 28	1:2
$\frac{2}{5}$	$\frac{3}{5}$	− 185	− 128	2:3
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	− 576	− 550	1:1

Die Zahlen zeigen, dass die Wärmetönung beim Zusammenbringen der beiden Flüssigkeiten am kleinsten ist, wenn die Basis im Verhältnisse von 1:2 zwischen der Schwefelsäure und der Chlorwasserstoffsäure vertheilt ist; die Ursache dieser Erscheinung wird daher diejenige sein, dass alsdann die Körper vor der Mischung schon in derselben Art vertheilt sind, wie sie in der Endflüssigkeit auftreten werden.

Fassen wir sämmtliche hier mitgetheilten Daten zusammen, welche zur Beantwortung der Frage bezüglich der Theilung der Basis zwischen den beiden Säuren beitragen können, so gelangen wir zu dem Schlusse:

1) Wenn 1 Aeq. Schwefelsäure, 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure (oder 1 Aeq. Salpetersäure) und 1 Aeq. Natron in wässriger Lösung auf einander reagiren, theilt sich die Basis zwischen den Säuren in dem Verhältniss von ungefähr 1:2.
2) Die Theilung der Basis zwischen den Säuren ändert sich weder mit der vorhandenen Wassermenge, noch mit der Temperatur in einem solchen Grade, dass

Digitized by Google

eine Aenderung durch calorimetrische Messungen mit Sicherheit nachgewiesen werden kann.

Nach den bisherigen Entwicklungen besitzt demnach die Chlorwasserstoffsäure ein doppelt so starkes Bestreben, sich mit der Basis zu verbinden, wie eine äquivalente Menge Schwefelsäure, oder die Avidität der Chlorwasserstoffsäure ist doppelt so gross wie diejenige der Schwefelsäure. Diese Erscheinung scheint ganz von der Grösse der Neutralisationswärme abhängig zu sein. Dagegen zeigt sich merkwürdigerweise nach den Versuchen von den Herren Mills und Hogarth (Proc. Roy. Soc. 28, 270), dass der Rohrzucker unter gleichen Umständen doppelt so leicht in Glucose umgeändert wird, wenn er mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wird, als mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure, und dass in dieser Beziehung HCl und H_2SO_4 Molecül für Molecül als äquivalent auftreten, d. h. ganz in demselben Verhältniss, wie es sich aus der partiellen Zersetzung ergiebt.

V.

Untersuchungen über das Verhalten der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure gegen Metallsalze in wässriger Lösung.

(Aus Pogg. Annal. 1869, Bd. 138, S. 497—508.)

In den vorhergehenden Abschnitten habe ich mich bei der Untersuchung über die partielle Zersetzung auf die Natriumsalze der Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure beschränkt. Nach und nach wird, wenn ich die Neutralisationsphänomene der anderen Säuren besprechen werde, die Untersuchung auch auf diese Säuren ausgedehnt werden. Weiter will ich nun nachzuweisen suchen, wie die partielle Zersetzung verläuft, wenn anstatt Natriumsalze andere Metallsalze auftreten. Die Untersuchung ist selbstverständlich hier nicht in der Ausdehnung durchgeführt, wie bei den Natriumsalzen, die als Grundlage der ganzen Arbeit dienten. Sie erstreckt sich im Wesentlichen auf 3 Reactionen, ämlich die Reaction der Schwefelsäure auf Sulfate, der Schwefel-

Digitized by Google

säure auf Chloride und der Chlorwasserstoffsäure auf schwefelsaure Salze.

---

1. Die Reaction der Schwefelsäure auf schwefelsaure Salze in wässriger Lösung.

Die Wirkung der Schwefelsäure auf die schwefelsauren Salze oder die Bildung von sauren Salzen in wässriger Lösung wurde ganz in ähnlicher Art untersucht wie alle vorhergehenden Reactionen. Gewöhnlich wurde $\frac{1}{8}$ Molecül von jedem der wirkenden Substanzen, jedes Molecül gelöst in 200 Mol. Wasser, mit einander gemischt. In allen Fällen tritt eine Wärmeabsorption auf. Die Versuche sind folgende:

$(V SO^4 Aq, SO^3 Aq)$

No.	V	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0			
303	K^2	16,2	16,275	16,357	16,088	−209°	$\frac{1}{8}$	−1648°
		16,2	16,168	16,323	16,025	−203		
304	Am^2	17,2	17,325	17,326	17,133	−175	$\frac{1}{8}$	−1412
		17,2	17,305	17,300	17,107	−178		
305	Mg	17,4	17,627	17,777	17,555	−135	$\frac{1}{8}$	−1076
		17,4	17,650	17,988	17,675	−134		
306	Mn	17,4	17,832	17,550	17,565	−113	$\frac{1}{8}$	− 904
		17,7	17,710	17,310	17,383	−113		
307	Fe	19,5	19,912	19,760	19,700	−110	$\frac{1}{8}$	− 896
		19,5	19,812	19,362	19,445	−114		
308	Zn	17,0	17,325	17,433	17,260	−109	$\frac{1}{8}$	− 880
		17,0	17,513	17,183	17,224	−111		
309	Co	19,5	19,560	18,713	19,069	− 57	$\frac{1}{14}$	− 826
		19,6	19,780	18,423	19,025	− 61		
310	Ni	19,7	19,680	19,858	19,699	− 65	$\frac{1}{12}$	− 792
		19,7	19,576	19,890	19,662	− 67		
311	Cu	18,2	17,500	18,010	17,663	− 88	$\frac{1}{8}$	− 676
		18,4	17,485	17,922	17,617	− 81		

Digitized by Google

Die Berechnung der Versuche geschieht nach der Formel:

$$r = a(t_c - t_a) + (b + p)(t_c - t_b) + \frac{a}{450} q.$$

In den Versuchen No. 307 ist $p = 9{,}7$ Grm. und $q = 12^\circ$; in den übrigen Versuchen ist $p = 13$ Grm. und $q = 0$. In allen Versuchen ist $a = b = 450$ Grm. Wasser.

Ausser diesen Versuchen habe ich noch einige andere mit $\frac{3}{2}$ und 2 Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Salz durchgeführt; in diesen war wie oben die Zusammensetzung der Flüssigkeiten $VSO_4 + 200H_2O$ und $SO_3 + 200H_2O$.

Der Inhalt der beiden Behälter des Calorimeters war in den Versuchen:

	A	B
No. 312—313	$\frac{1}{12}(VSO^4 + 200H^2O)$	$\frac{1}{6}(SO^3 + 200H^2O)$
„ 314—317	$\frac{1}{10}(VSO^4 + 200H^2O)$	$\frac{3}{20}(SO^3 + 200H^2O)$.

Die Berechnung geschieht nach der Formel:

No. 312—313 $r = 300(t_c - t_a) + 608(t_c - t_b)$

„ 314—317 $r = 360(t_c - t_a) + 548(t_c - t_b)$.

$(VSO^4Aq, 2SO^3Aq)$

No.	V	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0			
312	K^2	18,450	18,400	18,205	-192^c	$\frac{1}{12}$	-2220^c
		18,410	18,390	18,200	-179		
313	Am^2	18,695	18,355	18,300	-152	$\frac{1}{12}$	-1870
		18,630	18,520	18,380	-160		
			$(VSO^4Aq, \frac{3}{2}SO^3Aq)$				
314	Mg	18,705	18,540	18,475	-118	$\frac{1}{10}$	-1230
		18,570	18,520	18,400	-128		
315	Zn	18,950	18,510	18,575	-102	$\frac{1}{10}$	-1050
		18,870	18,520	18,540	-108		
316	Cu	18,570	18,520	18,445	-86	$\frac{1}{10}$	-810
		18,470	18,520	18,415	-77		

In der folgenden Tabelle sind die Resultate mit denjenigen, welche wir oben für das Natriumsalz erhalten haben, zusammengestellt.

Digitized by Google

$(V SO^4 Aq, n SO^3 Aq)$

V	$n=1$	$n=\frac{3}{2}$	$n=2$
Na^2	−1870°	—	−2352°
K^2	−1648	—	−2220
Am	−1412	—	−1870
Mg	−1076	−1230°	—
Mn	− 904	—	—
Fe	− 896	—	—
Zn	− 880	−1050	—
Co	− 826	—	—
Ni	− 792	—	—
Cu	− 676	− 810	—

Die Resultate lassen sich in Worten folgendermaassen ausdrücken:

1) Die Reaction der Schwefelsäure auf schwefelsaure Salze in wässriger Lösung ist von einer Wärmeabsorption begleitet.
2) Die Grösse dieser Wärmeabsorption richtet sich nach der Basis des Salzes; sie ist am grössten für das Natriumsalz und am kleinsten für das Kupfersalz.
3) Zwischen diesen beiden Grenzen reihen sich die übrigen Salze ein, ungefähr in der Ordnung, die der Neutralisationswärme der Basen entspricht.
4) Die Wärmeabsorption wächst mit der Säuremenge.

---

2. Die Reaction der Schwefelsäure auf Chlormetalle.

Die Versuche sind ganz in ähnlicher Art wie die vorhergehenden angestellt.

$(V Cl^2 Aq, SO^3 Aq)$

No.	V	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
317	K^2	18,0°	18,085°	17,930°	18,090°	77°	$\frac{1}{8}$	620°
		18,0	18,048	18,013	18,116	78		

No.	*V*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	*R*
		0	0	0	0			
318	Am^2	16,0	16,840	16,428	16,716	78°	1/8	628°
		15,9	16,860	15,600	16,313	84		
319	Mg	17,8	18,049	18,162	18,222	118	1/8	930
		17,8	18,250	18,140	18,312	119		
		18,0	18,362	18,180	18,380	112		
		18,0	18,365	18,150	18,370	116		
320	Mn	18,4	18,622	18,405	18,645	133	1/8	1056
		18,4	18,725	18,185	18,583	131		
321	Fe	19,6	19,370	19,648	19,649	138	1/8	1096
		19,6	19,575	19,715	19,782	136		
322	Zn	17,8	18,520	18,620	18,710	139	1/8	1124
		17,8	18,152	18,400	18,420	142		
323	Co	18,2	18,580	18,822	18,848	144	1/8	1152
		18,2	18,623	18,685	18,800	144		
324	Ni	16,5	16,700	17,112	17,052	142	1/8	1132
		16,5	16,745	17,120	17,075	141		
325	Cu	18,2	18,400	18,068	18,390	155	1/8	1252
		18,2	18,352	18,030	18,350	158		

In den Versuchen No. 317 und 318 ist $p = 13$ Grm. und $q = 0$, in den übrigen Versuchen ist $p = 9,7$ Grm. und $q = 12°$, in allen Versuchen ist $a = b = 450$ Grm. Für die Reaction der Schwefelsäure auf das Natriumsalz ist der Werth 488° schon in dem Versuche No. 301 gegeben. Die ganze Reihe wird dann:

V	$(V Cl^2 Aq, SO^3 Aq)$
Na^2	488°
K^2	620
Am^2	648
Mg	930

V	$(V Cl^2 Aq, SO^3 Aq)$
Mn	1056^c
Fe	1096
Zn	1124
Co	1152
Ni	1132
Cu	1252

Die Resultate lassen sich folgendermassen in Worten ausdrücken:

1) Die Reaction der Schwefelsäure auf in Wasser gelöste Chlormetalle ist von einer Wärmeentwicklung begleitet.
2) Die Grösse der Wärmeentwicklung ist bei gleicher Säuremenge von dem Metall der Chlorverbindung abhängig; sie ist am kleinsten für die Natriumverbindung, am grössten für die Kupferverbindung.
3) Zwischen dem Natrium und dem Kupfer stellen sich die übrigen Metalle in derselben Reihenfolge ein wie bei der Reaction der Schwefelsäure auf schwefelsaure Salze.
4) Die Versuche mit dem Natriumsalz haben gezeigt, dass die Wärmeentwicklung mit der Menge der Schwefelsäure steigt.

Die Entwicklung von Wärme hat ihre Ursache in der stattfindenden Zersetzung der Chlorverbindung durch die mit einer grösseren Neutralisationswärme begabte Schwefelsäure.

3. Die Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf schwefelsaure Salze.

Diese Reaction ist die umgekehrte der vorhergehenden und wird demnach von einer Wärmeabsorption begleitet sein; für die Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf das schwefelsaure Natron ist schon oben der Werth -3364^c gefunden werden. Die Versuche mit den übrigen schwefelsauren Salzen sind die folgenden:

$(V SO^4 Aq, H^2 Cl^2 Aq)$

No.	V	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0			
326	K^2	16,9	17,105	17,328	16,778	-400^c	$\frac{1}{8}$	-3188^c
		16,8	16,805	16,940	16,438	-397		

Digitized by Google

No.	V	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0			
327	Am^2	17,6	17,722	17,248	17,078	—368°	$\frac{1}{8}$	—2960°
		17,5	17,425	17,712	17,162	—372		
328	Mg	16,5	16,470	16,360	16,063	—321	$\frac{1}{8}$	—2592
		16,4	16,740	16,252	16,132	—327		
329	Mn	17,5	17,600	17,112	17,005	—317	$\frac{1}{8}$	—2528
		17,5	17,543	16,873	16,858	—315		
330	Fe	17,4	17,580	16,990	16,940	—311	$\frac{1}{8}$	—2492
		17,4	17,642	16,850	16,900	—312		
331	Zn	17,4	17,755	17,526	17,302	—308	$\frac{1}{8}$	—2464
		17,0	17,600	17,455	17,188	—308		
332	Co	18,2	18,476	18,260	18,175	—175	$\frac{1}{14}$	—2436
		18,3	18,400	18,195	18,107	—173		
333	Ni	17,4	17,352	16,895	16,903	—199	$\frac{1}{12}$	—2382
		17,4	16,965	16,790	16,660	—198		
334	Cu	16,5	16,502	16,752	16,315	—286	$\frac{1}{8}$	—2292
		16,5	16,555	16,450	16,187	—287		

In diesen Versuchen ist $p = 13$ Grm., $q = 0$ und $a = b = 450$ Grm. Die Resultate sind:

V	($V\,SO^4\,Aq$, $H^2\,Cl^2\,Aq$)
Na^2	— 3364°
K^2	— 3188
Am^2	— 2960
Mg	— 2592
Mn	— 2528
Fe	— 2492
Zn	— 2464
Co	— 2436
Ni	— 2382
Cu	— 2292

Digitized by Google

oder in Worten:

1) Die Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf die schwefelsauren Salze ist von einer Wärmeabsorption begleitet.
2) Die Grösse der Wärmeabsorption ist bei gleicher Säuremenge von der Basis des Salzes abhängig; sie ist am grössten für das Natriumsalz, am kleinsten für das Kupfersalz.
3) Zwischen dem Natrium und dem Kupfer kommen die übrigen Metalle in derselben Reihenfolge wie bei den Reactionen der Schwefelsäure auf die schwefelsauren Salze und auf die Chlormetalle.
4) Die Versuche mit dem Natriumsalz haben gezeigt, dass diese Wärmeabsorption mit der Menge der Chlorwasserstoffsäure wächst.

Die Absorption der Wärme hat ihre Ursache in der Zersetzung des schwefelsauren Salzes durch die mit einer geringeren Neutralisationswärme begabte Chlorwasserstoffsäure.

Die beiden letzten Reactionen sind einander gerade entgegengesetzt, und ich habe oben S. 112 speciell für die Natriumverbindungen gezeigt, dass deshalb die Differenz zwischen den entsprechenden Werthen der beiden Reihen der Differenz in der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und der Chlorwasserstoffsäure auf die specielle Basis bezogen gleich ist, oder dass:

$$(\mathrm{V Cl^2 Aq}, \mathrm{SO^3 Aq}) - (\mathrm{V SO^4 Aq}, \mathrm{H^2 Cl^2 Aq}) = (\mathrm{V O Aq}, \mathrm{SO^3 Aq}) - (\mathrm{V O Aq}, \mathrm{H^2 Cl^2 Aq}).$$

Wir wollen jetzt diese Differenzen theils unter sich, theils mit den älteren Bestimmungen von Favre und Silbermann vergleichen. Bekanntlich haben diese Experimentatoren die Neutralisationswärme der beiden Säuren mit den genannten 10 Basen bestimmt, und die Differenz zwischen diesen Grössen sollte demnach der obigen Differenz entsprechen. In der folgenden Tabelle ist:

$$A = (\mathrm{V Cl^2 Aq}, \mathrm{SO^3 Aq})$$
$$B = (\mathrm{V SO^4 Aq}, \mathrm{H^2 Cl^2 Aq})$$
$$A - B = (\mathrm{V O Aq}, \mathrm{SO^3 Aq}) - (\mathrm{V O Aq}, \mathrm{H^2 Cl^2 Aq}),$$

und zwar ist für den letzten Werth theils der aus obigen Versuchen resultirende, theils der aus Favre und Silbermann's Versuchen abgeleitete Werth angeführt. Man findet dann:

Digitized by Google

V	A	B	$A - B$	
			Thomsen	Favre und Silbermann
Na^2	488°	− 3364°	3852°	1364°
K^2	620	− 3188	3808	854
Am^2	648	− 2960	3608	2308
Mg	930	− 2592	3522	2440
Mn	1056	− 2528	3584	1680
Fe	1096	− 2492	3588	2088
Zn	1124	− 2464	3588	4296
Co	1152	− 2436	3588	2812
Ni	1132	− 2382	3514	3040
Cu	1252	− 2292	3544	2608

Die vierte Spalte enthält die Werthe für die Differenz $A—B$ so wie sie aus meinen Versuchen folgen. Man sieht gleich, dass für die acht letzten Radicale, von welchen sieben der Magnesiumgruppe angehören, die Zahlen als gleich gross betrachtet werden können, denn sie weichen vom Mittel 3566° nur um + 42° und — 52° ab; für die Alkalimetalle fallen diese Zahlen etwas höher aus, ungefähr um 1 Procent der Neutralisationswärme. Dieses stimmt auch mit der Erfahrung überein; denn schon in den ersten Stadien der thermochemischen Untersuchungen hatte Hess gefunden, dass bei den doppelten Zersetzungen zweier Salze keine Wärmetönung eintritt, wenn die gebildeten Verbindungen in Lösung bleiben; er nannte diese Erscheinung Thermoneutralität, und ich habe (vergl. S. 13) schon im Jahre 1853 (Pogg. Annal. Bd. 88, S. 361) die theoretische Begründung derselben gegeben. Es folgt aus derselben, dass eine constante Differenz in der Neutralisationswärme der Säuren der beiden Salze stattfinden muss; nun ist aber die Differenz $A — B$ eben die Differenz der Neutralisationswärme der beiden Säuren, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure. Meine schärferen Bestimmungen scheinen darauf hinzudeuten, dass diese Differenz nur constant ist für die Glieder jeder (isomorphen) Gruppe von Basen, dass sie aber mit der Art der Basis wechselt. Für die Basen der Gruppe R^2O^3 ist die Differenz eine ganz andere, wie ich später zeigen werde.

Digitized by Google

Vergleichen wir die Zahlen der vierten Spalte mit denjenigen der fünften, so zeigt sich ein sehr grosser Unterschied. Während die von mir bestimmten Werthe sich einander sehr nähern, ist zwischen den einzelnen Gliedern der von Favre und Silbermann bestimmten Zahlen eine Differenz von 3400°. Die Ursache der grossen Abweichungen in diesen Bestimmungen liegt in der Anwendung des sogenannten Quecksilber-Calorimeters, welches für genaue Bestimmungen durchaus nicht anwendbar ist; ich habe mich in verschiedenen Mittheilungen, vergl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft Bd. 2, S. 701 und Bd. 5, S. 614, näher darüber ausgesprochen und durch zahlreiche Beispiele bewiesen, dass die Angaben des Quecksilber-Calorimeters ungenau sind.

---

4. Einfluss der Basis auf die Avidität der Säuren.

Die drei eben mitgetheilten Versuchsgruppen lassen sich nun für die Untersuchung über den Einfluss der Basis auf die Avidität der Säuren und speciell auf die Avidität der Schwefelsäure im Verhältniss zur Chlorwasserstoffsäure benutzen. Die Untersuchung wird ganz in derselben Art durchgeführt, wie ich es oben gezeigt habe; es handelt sich wesentlich nur darum, zu bestimmen, wie gross die Zersetzung in den einzelnen Fällen ist, wenn z. B. ein Aequivalent Chlorwasserstoffsäure auf ein Aequivalent schwefelsaures Salz der verschiedenen Basen einwirkt. Freilich würde es für die vollständige Lösung dieses Problems nothwendig sein, die Variation der Wärmetönung bei der Uebersättigung der schwefelsauren Salze mit Schwefelsäure je nach der Menge der Säure zu kennen; man kann aber nach den Versuchen No. 303 bis 316 mit hinlänglicher Genauigkeit diese Variation durch die Formel:

$$R_a = \frac{aQ}{a+1} = (\mathrm{VSO^2Aq}, a\,\mathrm{SO^3Aq})$$

ausdrücken, wenn a die Anzahl der Schwefelsäure-Molecüle bezeichnet, die auf 1 Molecül Sulfat einwirken. Man findet dann:

Digitized by Google

V	*Q*	*a*	Formel	Versuch
K^2	— 3313°	1	— 1656°	— 1648°
		2	— 2209	— 2220
Am^2	— 2816	1	— 1408	— 1412
		2	— 1877	— 1870
Mg	— 2100	1	— 1050	— 1076
		$\frac{3}{2}$	— 1260	— 1230
Zn	— 1755	1	— 877	— 880
		$\frac{3}{2}$	— 1053	— 1050
Cu	— 1350	1	— 675	— 676
		$\frac{3}{2}$	— 810	— 810

Das Resultat der Berechnung ist in der nächsten Tabelle enthalten, in welcher die Buchstaben die folgende Bedeutung haben:

A = (VCl^2Aq, SO^3Aq)
B = (VSO^4Aq, H^2Cl^2Aq)
$A - B$ = $(VOAq, SO^3Aq) - (VOAq, H^2Cl^2Aq)$
C = (VSO^4Aq, SO^3Aq)
x = die Grösse der Zersetzung in der Reaction B; d. h. der Bruchtheil eines Aequivalents Sulfat, das in Chlorid umgebildet wird.

V	*A*	*B*	*A — B*	*C*	*x*
Na^2	488°	— 3364°	— 3852°	— 1870°	0,666
K^2	620	— 3188	— 3808	— 1648	0,636
Am^2	648	— 2960	— 3608	— 1412	0,640
Mg	930	— 2592	— 3522	— 1076	0,590
Mn	1056	— 2528	— 3584	— 904	0,586
Fe	1096	— 2492	— 3588	— 896	0,573
Zn	1124	— 2464	— 3588	— 880	0,577
Co	1152	— 2436	— 3588	— 826	0,566
Ni	1132	— 2382	— 3514	— 792	0,563
Cu	1252	— 2292	— 3544	— 676	0,553

Digitized by Google

Die letzte Spalte enthält die Grösse der Zersetzung bei der Reaction gleicher Aequivalente des Sulfats und der Chlorwasserstoffsäure; sie wurde in folgender Weise berechnet:

$$(VSO^4Aq, H^2Cl^2Aq) = B = \begin{cases} (1-x)\left(VSO^4Aq, \frac{x}{1-x}SO^3Aq\right) \\ + x(B-A) \end{cases}$$

der ersten Reaction entspricht der Werth von R_a, wenn in die Formel S. 141 $a = \frac{x}{1-x}$ gesetzt wird; dadurch wird

$$B = x(B-A) + x(1-x)Q.$$

Aus dieser Gleichung resultirt für x der Werth:

$$x = \frac{B-A+Q}{2Q} - \sqrt{\left(\frac{B-A+Q}{2Q}\right)^2 - \frac{B}{Q}}.$$

Für Mn, Fe, Co und Ni, für welche Körper der Werth von Q nicht gemessen wurde, ist er der Formel für R_a entsprechend gleich $2.C$ gesetzt. Der in der Tabelle für Natrium aufgeführte Werth von x ist derjenige, welcher oben durch die specielle Untersuchung gefunden worden ist; wird derselbe nach denselben Principien, welche die Grundlage der Berechnung für die übrigen Metalle bilden, bestimmt, so findet man für x anstatt 0,666 den nahe liegenden Werth 0,655.

Die Zahlen der letzten Spalte zeigen, dass die Grösse der Zersetzung der Sulfate durch Chlorwasserstoff am grössten beim Natrium und am kleinsten beim Kupfersalz ist; während sie dort $^2/_3$ beträgt, ist sie bei diesem nur $^5/_9$. Zwischen diesen Grenzen ordnen sich die übrigen Metallsulfate ganz in derselben Art, wie bezüglich der Reactionen A, B und C; aber während die Wärmetönung dieser drei Reactionen vom Natrium zum Kupfer regelmässig grösser wird (negativ kleiner), nimmt dagegen die Grösse der Zersetzung ab.

Aus der Grösse der Zersetzung folgt die relative Avidität der beiden Säuren nach der Formel:

$$n = \frac{1-x}{x};$$

und zwar ist dieselbe für das Natriumsalz 0,5, für das Magnesiumsalz 0,7 und für das Kupfersalz 0,8; eine Aenderung der relativen Avidität der beiden Säuren mit der Natur

Digitized by Google

der Basis ist demnach unverkennbar, sie wächst für die Schwefelsäure vom Natrium zum Kupfer.

Es scheint aber, dass die Avidität sich wenig innerhalb der einzelnen Gruppen der Basen ändert; denn für die Alkalien liegt sie zwischen 0,50 und 0,57, für die Basen der Magnesium-Reihe zwischen 0,70 und 0,81, und diese beiden Gruppen trennen sich also ziemlich scharf von einander.

VI.

Rückblick auf die Resultate der Untersuchung über die partielle Zersetzung in wässriger Lösung.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit dem gegenseitigen Verhalten von Salzen und Säuren in verdünnter wässriger Lösung. Die wichtigsten Resultate derselben lassen sich folgendermassen zusammenstellen.

1) Bei der Reaction der Salpetersäure oder der Chlorwasserstoffsäure auf schwefelsaure Salze in wässriger Lösung findet eine Wärmeabsorption statt, deren Grösse von der Quantität der Säure und von der Natur der Basis abhängig ist. Die Wärmeabsorption steigt mit der Quantität der Säure, dagegen wird sie desto geringer, je mehr das Radical der Basis sich in der folgenden Reihe, Na^2, K^2, Am^2, Mg, Mn, Fe, Zn, Co, Ni und Cu, vom Natrium entfernt.

2) Bei der Reaction der Schwefelsäure auf salpetersaure oder chlorwasserstoffsaure Salze tritt eine Wärmeentwicklung auf, die ebenfalls mit der Quantität der Säure wächst, und um so grösser wird, je mehr das Radical der Basis vom Natrium in obiger Reihe entfernt ist.

3) Wenn einerseits 1 Aeq. der Säure A' auf 1 Aeq. des Salzes BA reagirt, andererseits 1 Aeq. der Säure A auf 1 Aeq. des Salzes BA', dann ist die Differenz zwischen der beobachteten Wärmetönung der ersten und der zweiten Reaction gleich der Differenz der Neutralisationswärme der ersten und der zweiten Säure, bezogen auf die fragliche Basis.

Digitized by Google

4) Durch die beobachtete Gleichheit dieser beiden Differenzen ist der experimentelle Beweis für die Richtigkeit des Satzes geliefert, dass die resultirende Flüssigkeit genau dieselbe Zusammensetzung besitzt, wenn einerseits eine Lösung des Salzes BA durch die Säure A', andererseits das Salz BA' durch die Säure A zersetzt wird, oder endlich wenn die drei Bestandtheile B, A und A' gleichzeitig auf einander wirken.

5) Aus (3) folgt, dass die Wärmetönung bei der Zersetzung eines Salzes durch eine Säure der Grösse der Zersetzung proportional sein würde, wenn keine Nebenwirkungen die Grösse der Wärmetönung beeinflussten. Von diesen Nebenwirkungen übt die Bildung saurer Salze in der Lösung einen merklichen Einfluss auf die Wärmetönung aus.

6) Bei der Reaction der Schwefelsäure auf schwefelsaure Salze in verdünnten Lösungen zeigt sich eine Wärmeabsorption; dieselbe wächst mit der Menge der Säure und ist von der Natur der Basis abhängig; sie ist am grössten für das Natriumsalz, am kleinsten für das Kupfersalz, und zwischen diese schalten sich die anderen Salze in der sub 1 angegebenen Reihenfolge ein.

7) Eine Vergleichung der Wärmetönungen, welche die sub 1, 2 und 6 besprochenen Processe begleiten, zeigt, dass wenn ein Salz in wässriger Lösung auf eine andere Säure als diejenige des Salzes reagirt, eine partielle Zersetzung stattfindet. Die Basis des Salzes theilt sich zwischen den beiden Säuren, und die resultirende Flüssigkeit wird demnach zwei Salze und zwei Säuren enthalten.

8) Die Grösse der Zersetzung oder die Vertheilung der Basis zwischen den beiden Säuren lässt sich aus den experimentellen Daten für bestimmte Fälle berechnen. Das Verhältniss, nach welchem die Basis zwischen den Säuren vertheilt wird, wenn gleiche Aequivalente zugegen sind, bezeichnet die relative Avidität der beiden Säuren.

9) Die Avidität der Salpetersäure und der Chlorwasserstoffsäure ist fast gleich gross, und wie es später sich zeigen wird, die grösste von den bis jetzt untersuchten Säuren; diejenige der Schwefelsäure ist bedeutend kleiner.

Digitized by Google

10) Die relative Avidität ändert sich mit der Natur der Basis; die der Schwefelsäure verhält sich zu derjenigen der Chlorwasserstoffsäure wie 0,50 : 1,00, wenn die Basis Natron ist; dagegen wie 0,81 : 1,00, wenn die Basis Kupferoxyd ist; das Verhältniss steigt demnach vom Natron zum Kupferoxyd, und die übrigen Basen ordnen sich hauptsächlich nach der oben sub 1 angegebenen Reihenfolge. Für Natron, Kali und Ammoniak liegt es zwischen 0,50 und 0,57, für die sieben Basen der Magnesiumreihe zwischen 0,70 und 0,81; es scheint demnach, dass verwandte Basen sich auch in dieser Beziehung näher aneinander schliessen als diejenigen verschiedener Reihen.

11) Die relative Avidität der Säuren und die Grösse der partiellen Zersetzung scheint von dem Verdünnungsgrade der Flüssigkeiten unabhängig zu sein; wenigstens ist der Einfluss desselben nicht so stark, dass die Aenderung durch calorimetrische Versuche mit Sicherheit constatirt werden kann. Zwar ändert sich die Wärmetönung der partiellen Zersetzung mit dem Verdünnungsgrade der Flüssigkeiten, aber die Wärmetönung der stattfindenden Nebenprocesse ändert sich ebenfalls, und eine einseitige Betrachtung des ersten Phänomens führt daher zu einem ungenauen Resultate bezüglich der Grösse der Zersetzung.

12) Die relative Avidität der Säuren und die Grösse der partiellen Zersetzung scheint ebenfalls von der Temperatur nur in sehr geringem Grade abhängig zu sein; wenigstens ist die Aenderung zwischen 7 und 25 Grad so gering, dass sie kaum auf calorimetrischem Wege nachweisbar ist. Dagegen ist die Grösse der Wärmetönung der partiellen Zersetzung, gleichzeitig aber auch diejenige der Nebenwirkungen, stark von der Temperatur beeinflusst, und man kann nicht von der Grösse der ersteren direkt auf die Grösse der partiellen Zersetzung schliessen.

Die wichtigsten Theile meiner Untersuchung über die partielle Zersetzung wurden im Jahre 1869 in Poggendorff's Annalen, Bd. 138, S. 65—102 und 496—508 publicirt; in der vorliegenden Bearbeitung derselben habe ich noch meine im Winter 1873/74 durchgeführten Untersuchungen über den Einfluss der

Digitized by Google

Temperatur und des Verdünnungsgrades auf die partielle Zersetzung aufgenommen und zum ersten Mal veröffentlicht.

Nach dem Erscheinen meiner ersten Abhandlung ist das Problem der partiellen Zersetzung von anderen Forschern auf experimentellem Wege untersucht worden. Hr. Berthelot verfolgte wesentlich den von mir eingeschlagenen Weg und benutzte die von mir entwickelte Methode; in seinen Betrachtungen spielt die zersetzende Wirkung des Wassers eine Hauptrolle; inwiefern die aus dieser Betrachtung abgeleiteten Resultate als vollkommen richtig angesehen werden können, ist selbstverständlich von dem Grade der Genauigkeit der entsprechenden Versuche und von der Interpretation derselben abhängig; ich verweise in dieser Beziehung auf die hierher gehörigen Originalmittheilungen des genannten Forschers. —

Hr. W. Ostwald hat ebenfalls das Problem der partiellen Zersetzung untersucht und zwar nach einer ganz abweichenden Methode, indem er die Volumenänderung der Flüssigkeiten bei der Reaction als Grundlage für die Untersuchung benutzte (Pogg. Ann., Ergbd. VIII, 167, u. (2) **2**, 429, auch Journ. f. prakt. Chemie **19**, 468, **22**, 251 u. 305). Diese sehr umfassende und sorgfältig durchgeführte Untersuchung eröffnet ein neues Gebiet für physikalisch-chemische Forschungen. In dem ersten Abschnitte jener volumchemischen Studien zeigt Hr. Ostwald, dass bei allen Erscheinungen der partiellen Zersetzung eine Aenderung des Volumens bei der Reaction einer Wärmetönung entspricht, und zwar dass diese als Wärmeentwicklung oder als Wärmeabsorption auftritt, je nachdem das Volumen der zu mischenden Flüssigkeiten grösser oder kleiner als das Volumen der resultirenden Flüssigkeit ist. Indem nun Hr. Ostwald sämmtliche chemischen Processe, die ich in den Versuchen No. 266—302 thermochemisch untersucht habe, der volumchemischen Untersuchung unterwirft, stellt sich nicht allein das oben besprochene Gesetz in voller Schärfe heraus, sondern es geht auch aus der Vergleichung der beiden Reihen von Resultaten hervor, dass die Grösse der Wärmetönung derjenigen der Volumenveränderung proportional, oder wenigstens sehr annähernd proportional ist. Durch dieses höchst wichtige Resultat werden die beiden Methoden aufs innigste mit einander verknüpft, und dieselben Processe lassen sich demnach nach beiden Methoden in vergleichbarer Art unter-

Digitized by Google

suchen. In einer anderen Versuchsreihe unterwirft Hr. Ostwald die Processe, welche ich in den Versuchen No. 303—334 thermochemisch untersucht habe, einer volumchemischen Untersuchung und kommt zu Resultaten, die mit den meinigen in ausgezeichneter Uebereinstimmung sind, und die auch bezüglich der Grösse der partiellen Zersetzung und der relativen Avidität der Säuren mit meinen Berechnungen zusammenfallen. In vielen Fällen mag die volumchemische Untersuchung den Resultaten eine etwas grössere Schärfe verleihen können, und jedenfalls ist es leichter, auf diesem Wege die Reactionen bei weit höherer Temperatur als auf calorimetrischem Wege zu untersuchen; aber dennoch stimmen die Resultate dieser beiden Methoden in dieser Beziehung völlig mit einander überein; denn Hr. Ostwald findet, dass die relative Avidität der Schwefelsäure und der Chlorwasserstoffsäure bei 0° und bei 20° gleich gross ist, nämlich 0,52; dass sie aber bei 40° auf 0,50 herabgeht; während sie nach meinen Messungen zwischen bei 7° und 25° sich als constant herausgestellt hat.

Man findet gewiss äusserst selten zwei derartige ausgedehnte Untersuchungsreihen, die wie die besprochenen thermochemischen und volumchemischen über die partielle Zersetzung nach allen Richtungen hin eine solche Uebereinstimmung der Resultate darbieten, wie es hier der Fall ist, und es ist zu erwarten, dass die volumchemische Methode in Zukunft viele derartige chemische Processe bearbeiten wird, die ihrer Natur zufolge nur mit bedeutenden Schwierigkeiten sich auf thermochemischem Wege untersuchen lassen.

Aus den beiden Reihen von Untersuchungen geht hervor, dass zwischen der specifischen Wärme der wässrigen Lösungen, der Wärmetönung und Volumenänderung bei ihren Reactionen, sowie den optischen Eigenschaften der Flüssigkeiten ein inniger Zusammenhang stattfindet.

Digitized by Google

Untersuchungen
über
die Neutralisationsphänomene der Säuren.

In den folgenden Abhandlungen theile ich meine Untersuchungen über die Neutralisationsphänomene der Säuren mit. Die Untersuchung umfasst 45 der wichtigsten Säuren, sowohl anorganischen als organischen Ursprunges, und hat den Zweck, theils die Neutralisationswärme der Säuren festzustellen, theils zu untersuchen, inwiefern die ihnen beigelegte Basicität durch die die Neutralisation begleitende Wärmetönung bestätigt wird. Viele dieser Säuren werden in dem weiter unten folgenden Abschnitte: „Ueber die Neutralisationsphänomene der Basen" in eingehender Art untersucht werden; hier ist die Untersuchung wesentlich auf das Verhalten der Säuren gegen Natron in wässriger Lösung beschränkt, und zwar wurde die Wärmetönung gemessen, welche bei der Reaction der Säuren in wechselnder Menge eintritt, indem die Säure theils mit der zur Neutralisation nöthigen Natronmenge, theils mit einer grösseren resp. kleineren Natronmenge zusammengebracht wurde. Bei einigen der Säuren, z. B. der Kieselsäure, wo die Neutralisationsphänomene eigenthümlicher Art sind, wurde das Verhältniss zwischen der Säure- und der Natronmenge in vielfacher Art variirt. Gleichzeitig wurde die Avidität mehrerer Säuren experimentell bestimmt.

Digitized by Google

Die Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms, Jods, Fluors und Cyans.

(Aus Pogg. Annal. 1869, Bd. 138, S. 201—213.)

Die Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods bilden eine wohl charakterisirte Gruppe, deren Glieder in chemischer Beziehung die grösste Aehnlichkeit zeigen. An diese reiht sich dann die Fluorwasserstoffsäure, obgleich sie in vielen Verhältnissen von jenen abweicht, während die Cyanwasserstoffsäure ein ganz abweichendes chemisches Verhalten zeigt. In diesem Abschnitte werde ich nun zeigen, wie diese fünf Säuren mit Rücksicht auf ihre Neutralisation und Avidität sich verhalten.

I.

Chlorwasserstoffsäure.

In dem vorhergehenden Abschnitte habe ich als Material für die Untersuchung über die partielle Zersetzung schon die durch die Neutralisation der Chlorwasserstoffsäure mit Natron sich entwickelnde Wärmemenge mitgetheilt; dieselbe beträgt pro Molecül:

$$(NaOHAq, HClAq) = 13740^c.$$

Die Zusammensetzung der Natronlösung war 100 Molecüle Wasser auf 1 Mol. NaOH, und dieselbe Concentration hatte die Chlorwasserstoffsäure. Ein Ueberschuss an Chlorwasserstoffsäure ändert nicht die Wärmeentwickelung in merkbarer Weise in diesen verdünnten Lösungen, wie wir oben gesehen haben. Auch ein Ueberschuss an Natronhydrat ist ohne bemerkbaren Einfluss auf die Neutralisationswärme, wie die folgenden Versuche zeigen.

Digitized by Google

(NaClAq, NaOHAq)

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0			
335	450	16,5	16,855	16,750	16,808	5	$\frac{1}{4}$	10°
		16,5	16,800	16,740	16,770	0		

Es ist $p = 13$ Grm. und $q = 0$. Alle Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie in dem vorhergehenden Abschnitt.

Nach diesen Versuchen tritt bei der Reaction von Natron auf Chlornatrium keine Wärmetönung auf, welche so gross ist, dass sie mit Sicherheit bestimmt werden kann; die Grösse der experimentell bestimmten ist so klein, dass sie innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegt. Somit folgt:

> Bei der Neutralisation der Chlorwasserstoffsäure mit Natron entsteht eine Wärmeentwicklung, welche der Säuremenge proportional ist, bis diese 1 Mol. auf 1 Mol. Natronhydrat beträgt, und ist dann 13740°; sie ändert sich nicht in merklicher Art durch einen Ueberschuss an Säure. Dagegen ändert sie sich bedeutend mit der Temperatur, indem sie für 1° Temperaturerhöhung um 43° abnimmt.

Da die Avidität der Chlorwasserstoffsäure, wie ich es im vorhergehenden Abschnitt entwickelt habe, gleich derjenigen der Salpetersäure und von allen bis jetzt von mir untersuchten Säuren die grösste ist, setze ich dieselbe gleich 1.

II.

Bromwasserstoffsäure.

Die Neutralisationsverhältnisse der Bromwasserstoffsäure sind in ähnlicher Weise untersucht, wie die der Chlorwasserstoffsäure. Für die Neutralisationswärme habe ich gefunden:

Digitized by Google

(NaOHAq, HBrAq)

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0			
336	450	16,4	16,670	16,625	18,528	1723°	$\frac{1}{8}$	13748^c
337		16,4	16,718	16,625	18,542	1714		

ad	No. 336	No. 337
	0	0
t_1	18,520	18,528
t_2	513	525
t_3	505	515
t_4	500	505
t_5	495	500
t_6	485	490

Die Berechnung geschieht nach der oben gegebenen Formel; es ist $p = 9{,}7$ Grm. und $q = 10^c$. Der aus der Formel resultirende Werth für r ist wegen des durch den Process gebildeten Wassers um $\frac{2}{9}$ $(t_c - t_b) = 2^c$ erhöht (siehe die Versuche mit Chlorwasserstoffsäure). Demnach beträgt die Neutralisationswärme der Bromwasserstoffsäure:

$$(NaOHAq, HBrAq) = 13748^c,$$

d. h. sie ist ganz dieselbe wie die der Chlorwasserstoffsäure. Schon die Herren Favre und Silbermann haben darauf aufmerksam gemacht, aber ihre Bestimmung ist um 10 bis 11 Procent zu hoch.

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Bromnatrium tritt keine Wärmetönung von Bedeutung auf. Ich habe gefunden:

(NaBrAq, HBrAq)

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0			
338	450	20,3	19,858	20,232	20,025	− 10°	$\frac{1}{4}$	− 40^c

Hier ist $p = 9{,}7$ Grm. und $q = 10^c$. Eine geringe Wärmeabsorption hat sich demnach hier wie bei dem entsprechenden Process der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Chlornatrium gezeigt.

Digitized by Google

Um die **Avidität** der Bromwasserstoffsäure zu bestimmen, wurden folgende Versuche angestellt; erstens wurde die Reaction von Schwefelsäure auf Bromnatrium und dann die Reaction von Bromwasserstoffsäure auf schwefelsaures Natron untersucht. Es ergiebt sich:

(Na^2Br^2Aq, SO^3Aq)

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	SO^3	Na^2Br^2	0	0	0	0			
			21,4	22,007	21,645	21,812	50°		
339	300	600	21,4	21,895	21,500	21,664	37	$\frac{1}{12}$	+ 552°
			21,5	21,648	21,428	21,545	48		
			21,5	21,700	21,350	21,512	49		
				(Na^2SO^4Aq, H^2Br^2Aq)					
	H^2Br^2	Na^2SO^4	21,2	21,250	21,330	20,995	− 270°		
340	300	600	21,3	21,200	21,200	20,900	− 266	$\frac{1}{12}$	− 3280°
			21,5	21,100	21,565	21,110	− 273		
			21,5	21,045	21,472	21,026	− 270		

Hier ist $p = 9{,}7$ Grm. und $q = 10^c$. Zufolge den Entwicklungen in der vorhergehenden Abhandlung über die partielle Zersetzung sollte die Differenz dieser beiden Grössen gleich der Differenz zwischen der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und derjenigen der Bromwasserstoffsäure sein, oder:

$$(Na^2Br^2Aq, SO^3Aq) - (Na^2SO^4Aq, H^2Br^2Aq) = (Na^2OAq, SO^3Aq) - (Na^2OAq, H^2Br^2Aq).$$

Digitized by Google

Nun ist die erste Differenz nach den Versuchen No. 339 und 340:

$$552^c - (-3280^c) = 3832^c$$

und die zweite Differenz nach den Versuchen No. 266—268 und No. 336—37;

$$31378^c - 27496^c = 3882^c.$$

Der Unterschied zwischen diesen beiden Zahlen beträgt demnach nur 50° oder etwa 1⅓ pro mille der Neutralisationswärme der Schwefelsäure. Die Uebereinstimmung ist also sehr befriedigend.

Auf ähnliche Weise, wie ich es bezüglich der Chlorwasserstoffsäure S. 112 gezeigt habe, wird die Grösse der Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch die Bromwasserstoffsäure aus den obigen Zahlen berechnet, und man findet, dass ein Aequivalent Bromwasserstoffsäure aus 1 Aeq. schwefelsaurem Natron 0,645 Aeq. Schwefelsäure in Freiheit setzt. Folglich ist das Verhältniss zwischen der Avidität der Bromwasserstoffsäure und derjenigen der Schwefelsäure $\frac{0,645}{0,355}$ oder 1,82. Da die Avidität der Schwefelsäure im Verhältniss zur Avidität der Chlorwasserstoffsäure, welche als Einheit angenommen ist, nur 0,49 ist, so wird demnach die **Avidität der Bromwasserstoffsäure** 0,49 . 1,82 = 0,89. Die **Bromwasserstoffsäure** ist also eine etwas schwächere Säure als die Chlorwasserstoffsäure, aber bedeutend stärker als die Schwefelsäure.

III.

Jodwasserstoffsäure.

Die Jodwasserstoffsäure ist in ähnlicher Weise untersucht worden wie die vorhergehenden. Für die Neutralisationswärme habe ich den folgenden Werth gefunden:

(NaOHAq, HJAq)

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0			
341	450	17,7	17,508	17,412	19,325	1710°	⅛	13676°
342	450	17,8	17,542	17,160	19,214	1709	⅛	13676°

ad	No. 341	No. 342
	0	0
t_1	19,315	19,210
t_2	312	205
t_3	310	203
t_4	306	200
t_5	300	195
t_6	290	190

Die Berechnung ist ganz dieselbe wie bei den Versuchen Nr. 336—37.

Die Neutralisationswärme dieser drei Säuren ist demnach sehr nahe gleich gross, nämlich:

(NaOHAq, HClAq) = 13740°
(NaOHAq, HBrAq) = 13748
(NaOHAq, HJAq) = 13676.

Die grösste Differenz ist ½ Procent. Ganz abweichend von diesen Zahlen sind die von Favre und Silbermann bestimmten Werthe (Ann. de Chim. et de Phys. (3) t. 37, p. 494) 15128°, 15159° und 15097°, welche um etwa 10 Procent zu hoch sind.

Aehnlich der Chlor- und Bromwasserstoffsäure giebt auch die Jodwasserstoffsäure bei der Reaction auf das entsprechende Natriumsalz eine schwache Wärmeabsorption. Ich habe gefunden:

(NaJAq, HJAq)

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0			
343	450	19,5	19,730	19,550	19,612	—14°	¼	—56°

Digitized by Google

Zur Bestimmung der Avidität der Jodwasserstoffsäure sind folgende Versuche angestellt:

(Na^2J^2Aq, SO^3Aq)

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	SO^3	NaJ	°	°	°	°			
344	360	540	18,8	18,850	18,875	18,932	68°	$\frac{1}{10}$	+ 700°
			18,8	18,880	18,810	18,908	72		
			(Na^2SO^4Aq, H^2J^2Aq)						
	HJ	Na^2SO^4							
345	450	450	17,5	18,070	17,270	17,442	— 192	$\frac{1}{16}$	— 3136°
			17,5	18,000	17,212	17,370	— 200		

Wie vorher ist $p = 9{,}7$ Grm. und $q = 10°$. Die Differenz der Resultate No. 344—345 sollte gleich der Differenz zwischen der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und der Jodwasserstoffsäure sein; es ist nun:

$$700° - (-3136°) = 3836°$$
$$31378 - 27352 \quad = 4026.$$

Der Unterschied beträgt hier 190° oder 6 pro mille der Neutralisationswärme der Schwefelsäure, und ist also grösser als gewöhnlich. Die Grösse der Zersetzung des schwefelsauren Natrons berechnet sich im Versuche No. 345 zu 0,617 Aequivalente. Die Avidität der Jodwasserstoffsäure verhält sich deshalb zu derjenigen der Schwefelsäure wie 0,617 : 0,383 oder wie 1,61 : 1; auf diejenige des Chlorwasserstoffs als Einheit bezogen wird die Avidität der Jodwasserstoffsäure 0,79.

Digitized by Google

Die Aviditäten der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure verhalten sich demnach wie 1 : 0,89 : 0,79. Diese Werthe sind jedoch nur als Näherungswerthe zu betrachten, da die Avidität sich nicht mit grosser Genauigkeit messen lässt.

IV.

Fluorwasserstoffsäure.

Die Fluorwasserstoffsäure hat eine von den eben besprochenen Säuren abweichendes und zugleich ganz unerwartetes Verhalten gezeigt. Erstens ist die Neutralisationswärme bedeutend grösser als die der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure; sie ist selbst grösser als die der Schwefelsäure, so dass die Fluorwasserstoffsäure von allen bis jetzt untersuchten Säuren die grösste Neutralisationswärme besitzt; zweitens ist ihre Avidität fast verschwindend klein. Die hierher gehörigen Versuche giebt die folgende Tabelle:

(NaOHAq, HFlAq)

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0			
346	450	17,9	18,115	18,312	20,440	2035°	$\frac{1}{8}$	16272°
347		17,9	18,075	18,055	20,289	2033		

ad	No. 346	No. 347
	0	0
t_1	20,430	20,280
t_2	425	275
t_3	417	270
t_4	412	260
t_5	402	255
t_6	395	248

Digitized by Google

In diesen und den folgenden Versuchen ist $p = 9{,}7$ Grm. nnd $q = 10^c$. Das Resultat aus diesen Versuchen ist:

$$(\mathrm{NaOHAq}, \mathrm{HFlAq}) = 16272^c.$$

Die Neutralisationswärme der Fluorwasserstoffsäure ist demnach fast 4 Proc. grösser als diejenige der Schwefelsäure. Ferner zeigt die Fluorwasserstoffsäure ein von der Chlorwasserstoffsäure abweichendes Verhalten insofern, als die nach beendeter Neutralisation durch einen Ueberschuss der Säure entstehende Wärmeabsorption bei der Fluorwasserstoffsäure ziemlich beträchtlich ist, wie es die folgenden Versuche zeigen.

(NaFlAq, HFlAq)

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0			
348	450	16,2	16,305	16,362	16,285	-34^c	$\frac{1}{8}$	-288^c
		16,2	16,314	16,312	16,260	-38		

Während wir oben für die entsprechende Reaction der übrigen Wasserstoffsäuren eine Wärmeabsorption von nur 2 bis 4 pro mille der Neutralisationswärme gefunden haben, geben diese Versuche für die Reaction der Fluorwasserstoffsäure auf das Fluornatrium:

$$(\mathrm{NaFlAq}, \mathrm{HFlAq}) = -288^c$$

oder eine Absorption von 18 pro mille der Neutralisationswärme.

Um die A v i d i t ä t der Fluorwasserstoffsäure zu messen, kann man nicht mit Erfolg die Reaction dieser Säure auf schwefelsaures Natron benutzen, weil die Neutralisationswärme der ersten Säure derjenigen der letzten mit nur 1166° pro Aequivalent übersteigt. Dagegen ist die Differenz der Neutralisationswärme der Fluor- und der Chlorwasserstoffsäure 2532° pro Molecül. Ich habe deshalb die Reaction von Fluorwasserstoff auf Chlornatrium und von Chlorwasserstoff auf Fluornatrium untersucht. Dabei wurde gefunden:

Digitized by Google

(NaClAq, HFlAq)

No.	$a=b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0			
349	450	18,1	18,223	18,121	18,190	26^c	¼	+ 100^c
		18,1	18,105	18,055	18,095	24		

(NaFlAq, HClAq)

No.	$a=b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
350	450	15,7	16,202	15,825	15,350	— 591	¼	— 2362
		15,7	16,245	15,770	15,345	— 590		

Nach dem oben Gesagten soll die Differenz dieser beiden Grössen gleich der Differenz zwischen der Neutralisationswärme der Fluor- und der Chlorwasserstoffsäure sein, oder:

$$(NaClAq, HFlAq) - (NaFlAq, HClAq)$$
$$= (NaOHAq, HFlAq) - (NaOHAq, HClAq).$$

Nun ist die erste Differenz:

$$100^c - (-2362^c) = 2462^c$$

und die zweite Differenz:

$$16272^c - 13740^c = 2532^c.$$

Diese beiden Grössen weichen um 70^c oder nur etwa 4 pro mille der grössten Neutralisationswärme von einander ab.

Aus dem oben gefundenen Werth für die Reaction von Fluorwasserstoffsäure auf Fluornatrium und den hier gefundenen Werthen, oder:

$$(NaFlAq, HFlAq) = -\ 288^c$$
$$(NaClAq, HFlAq) = +\ 100^c$$
$$(NaFlAq, HClAq) = -2362^c,$$

lässt sich wenigstens angenähert die Avidität der Fluorwasserstoffsäure ableiten. Ein Blick auf die Zahlen zeigt gleich, dass dieselbe sehr gering ist; es wird nämlich bei der Einwirkung von 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure auf 1 Aeq. Fluornatrium 0,95 Aeq. des letzteren zersetzt, während umgekehrt 1 Aeq. Fluorwasserstoffsäure nur 0,05 Aeq. Chlorwasserstoffsäure aus dem Chlornatrium ausscheidet, und erhält man somit für die Avidität der Fluorwasserstoffsäure den Werth 0,05.

Digitized by Google

Die Fluorwasserstoffsäure zeigt demnach ein von den Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods entschieden abweichendes Verhalten:

1) Die Neutralisationswärme der Fluorwasserstoffsäure ist um 18 bis 19 Procent grösser als die der übrigen Wasserstoffsäuren, welche unter sich gleich grosse Neutralisationswärme haben.
2) Bei der Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Fluornatrium tritt eine bedeutende Wärmeabsorption auf, während die übrigen Wasserstoffsäuren bei der Einwirkung auf die entsprechende Natriumverbindung nur eine ganz geringe Wärmeabsorption zeigen.
3) Die Avidität der Fluorwasserstoffsäure ist sehr klein gegen diejenige der übrigen Wasserstoffsäuren und beträgt etwa nur 5 bis 6 Proc. derselben. Dieses ist um so mehr zu beachten, weil die Avidität bei den übrigen Wasserstoffsäuren mit wachsendem Moleculargewicht der Säure abnimmt, und man demnach erwarten sollte, dass die Fluorwasserstoffsäure, welche das kleinste Moleculargewicht hat, auch die grösste Avidität zeigen würde; aber gerade das Umgekehrte ist der Fall.

V.
Cyanwasserstoffsäure.

Das chemische Verhalten der Cyanwasserstoffsäure ist von demjenigen der schon besprochenen sehr verschieden und es kann demnach nicht befremden, dass die Cyanwasserstoffsäure auch ein eigenthümliches thermisches Verhalten zeigt. Wegen der grossen Unannehmlichkeit, welche mit dem Arbeiten mit dieser Säure in grösserer Menge verknüpft ist, habe ich die Versuche auf das Nothwendigste beschränkt. In den nachstehenden Versuchen reagirt 1 Aeq. Natron auf $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Aeq. Cyanwasserstoffsäure, wodurch die Neutralisationsverhältnisse der Säure hinlänglich beleuchtet werden.

Digitized by Google

(NaOHAq, ½HCyAq)

No.	$a=b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
351	450	18°,2	17°,853	18°,115	18°,355	346°	¼	1368°
		18,2	17,945	17,925	18,295	338		

(NaOHAq, HCyAq)

No.	$a=b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
352	450	16,9	17,690	17,025	18,110	697	¼	2766
		17,5	17,740	17,120	18,170	686		

(NaOHAq, 2HCyAq)

No.	$a=b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
353	450	18,0	18,350	17,160	18,120	349	⅛	2792
		18,0	18,412	17,335	18,240	349		

Wie vorher ist $p = 9{,}7$ Grm. und $q = 10°$; die Berechnung geschieht nach der gewöhnlichen Formel. Als Resultate ergeben sich:

n	(NaOHAq, nHCyAq)
½	1368°
1	2766
2	2792

und aus diesen Zahlen folgt:

1) Die bei der Neutralisation der Cyanwasserstoffsäure mit Natron entwickelte Wärme wächst proportional mit der Menge der Säure, bis diese 1 Aeq. Säure auf 1 Aeq. Natron beträgt.

2) Die Neutralisationswärme der Cyanwasserstoffsäure ist sehr gering, etwa ⅕ derjenigen der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure oder ⅙ derjenigen der Fluorwasserstoffsäure.

3) Ein Ueberschuss der Säure über 1 Aeq. für 1 Aeq. Natron bewirkt eine nur höchst geringe Aenderung in der Grösse der Neutralisationswärme.

Digitized by Google

Die Avidität der Cyanwasserstoffsäure ist so gering, dass wir sie annähernd gleich Null setzen können; bei der Mischung von Cyanwasserstoffsäure mit schwefelsaurem Natron tritt keine Wärmetönung auf.

VI.

Allgemeine Resultate.

Die oben besprochenen fünf Säuren haben in Bezug auf Neutralisation und Avidität folgende Eigenschaften:

1) Sie besitzen alle einen festen Neutralisationspunkt, welcher eintritt, wenn 1 Aequivalent Säure für jedes Aequivalent Natron zugegen ist.
2) Die bei der Neutralisation sich entwickelnde Wärmemenge ist der Säuremenge proportional, und erreicht ihr Maximum, wenn diese ein Aequivalent für jedes Aequivalent Natron erreicht.
3) Die Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure bilden eine besondere Gruppe, deren Glieder in thermischer Beziehung die grösste Aehnlichkeit zeigen, indem theils die Neutralisationswärme für diese drei Säuren sehr nahe gleich gross ist, im Mittel 13720^c für 1 Molecül, theils die Avidität einen sehr grossen Werth, bezugsweise 1, 0,89 und 0,79 annimmt; und endlich bei der Einwirkung dieser Säuren auf das entsprechende Natriumsalz nur eine sehr geringe Wärmetönung auftritt.
4) Die Fluorwasserstoffsäure unterscheidet sich von diesen Säuren dadurch, dass theils die Neutralisationswärme etwa 18 Proc. grösser ist als die der genannten drei Säuren nämlich 16272^c, theils die Avidität sehr gering ist, etwa 0,05 derjenigen der Chlorwasserstoffsäure, und endlich die Einwirkung der Säure auf Fluornatrium von einer beträchtlichen Wärmeabsorption begleitet ist, welche etwa 18 pro mille der Neutralisationswärme beträgt.
5) Die Cyanwasserstoffsäure unterscheidet sich von den übrigen vier Säuren durch eine sehr geringe Neutralisations-

Digitized by Google

wärme, 2766° für 1 Molecül oder nur $\frac{1}{5}$ derjenigen der Chlorwasserstoffsäure, und durch ihre geringe Avidität, die fast Null ist.

Die bedeutenden Unterschiede zwischen den beiden letzten Säuren und der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure sowohl in thermischer als in gewöhnlicher chemischer Beziehung zeigen unzweifelhaft, dass jene zwei Säuren nicht in die Gruppe der letztgenannten gehören. —

Digitized by Google

Die Säuren des Schwefels und Selens.

(Aus Pogg. Ann. 1869, Bd. 138, Seite 497—514.)

Der folgende Abschnitt umfasst die Untersuchungen über die Schwefelsäure, die Selensäure, die schweflige Säure, die selenige Säure und die Unterschwefelsäure. Dem allgemeinen Plane zufolge wird hier hauptsächlich nur das Verhalten dieser Säuren gegen Natron zur Sprache kommen. Später, im Abschnitte über die Neutralisationsphänomene der Basen, wird die Schwefelsäure für sich ganz besonders Gegenstand der Untersuchung werden.

I.
Schwefelsäure.

Im Abschnitte über die partielle Zersetzung, Seite 99 ff., ist bereits das Verhalten der Schwefelsäure gegen Natron genau untersucht worden, sowie auch die Einwirkung derselben auf verschiedene Salze. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Neutralisationswärme der Säure $SO_3 + 200\,H_2O$ auf Natronlösung von derselben Stärke bezogen, bei etwa 18°:

$$(Na^2O\,Aq, SO^3Aq) = 31378^c$$

beträgt. Ferner hat es sich gezeigt, dass ein Ueberschuss von Säure bei der Neutralisation die Wärmeentwicklung herabdrückt, oder dass die Reaction der Säure auf schwefelsaures Natron in wässriger Lösung von einer Wärmeabsorption begleitet ist.

Digitized by Google

Die Grösse derselben steigt mit der Säuremenge und lässt sich angenähert durch die Formel:

$$(Na^2SO^4Aq, nSO^3Aq) = -\frac{n}{n+0,8}3300^\circ$$

ausdrücken. Die directen Versuche gaben folgende Werthe:

n	(Na^2SO^4Aq, nSO^3Aq)
$\frac{1}{4}$	-792°
$\frac{1}{2}$	-1262
1	-1870
2	-2352
4	-2682

Von allen Säuren, mit Ausnahme der Ueberjodsäure, wo ganz eigenthümliche Phänomene auftreten, zeigt die Schwefelsäure die grösste Wärmeabsorption bei der Reaction auf das entsprechende Natronsalz.

Sowohl die Neutralisationswärme als auch die Wärmetönung bei der Reaction der Säure auf schwefelsaures Natron ändert sich bedeutend mit der Temperatur (vergl. S. 61 u. 80); die Aenderung ist für beide Reactionen negativ für steigende Temperatur und beträgt für die Neutralisationswärme für jeden Grad -27°; für die Uebersättigungswärme des schwefelsauren Natrons ist die Aenderung noch grösser, nämlich für $(Na^2SO^4Aq, 2SO^3Aq)$ durchschnittlich -50° für jeden Grad (vergl. S. 128).

Die Wärmeabsorption bei der Uebersättigung könnte man der Bildung eines sauren Salzes zuschreiben; es ist aber zweifelhaft, ob dieses die richtige Erklärung ist; denn dieselbe Erscheinung wiederholt sich bei allen Basen, wie wir oben (S. 133 ff.) gesehen haben, und für die Mehrzahl der Sulfate ist die Existenz der sauren Sulfate in wässriger Lösung mindestens zweifelhaft. Die besprochenen Versuche haben folgende Resultate gegeben:

Digitized by Google

R	(RSO^4Aq, SO^3Aq)	$(RSO^4Aq, \frac{1}{2}SO^3Aq)$	$(RSO^4Aq, 2SO^3Aq)$
Na^2	— 1870°		— 2352°
K^2	— 1648		— 2220
Am^2	— 1412		— 1870
Mg	— 1076	— 1230°	
Mn	— 904		
Fe	— 896		
Zn	— 880	— 1050	
Co	— 826		
Ni	— 792		
Cu	— 676	— 810	

Wahrscheinlich rührt die Wärmeabsorption mehr von einer physikalischen Aenderung der Flüssigkeiten als von der Bildung saurer Sulfate her.

Die Avidität der Schwefelsäure ist ebenfalls schon Gegenstand der Untersuchung gewesen (vergl. l. c.), und es zeigte sich, dass dieselbe sich mit der Natur der Basis, aber fast unmerklich mit dem Verdünnungsgrade der Flüssigkeiten oder mit der Temperatur ändert. Auf die Chlorwasserstoffsäure als Einheit bezogen wird die Avidität der Schwefelsäure für Natron 0,49, für Magnesia 0,70 und für Kupferoxyd 0,80. Zwischen diese Werthe reihen sich diejenigen für die anderen Basen ein. Die Schwefelsäure ist demnach in wässriger Lösung eine verhältnissmässig schwache Säure, besonders den Alkalien gegenüber; aus dem schwefelsauren Natron wird durch eine äquivalente Menge Chlorwasserstoffsäure zwei Drittel der Schwefelsäure in Freiheit gesetzt.

Da eine Lösung von schwefelsaurem Natron beim Vermischen mit einer Natronlösung keine Wärmetönung giebt, so folgt demnach als Ausdruck für die Neutralisationsphänomene der Schwefelsäure:

> Wenn eine Natronlösung mit einer wässrigen Lösung von Schwefelsäure vermischt wird, steigt die Wärmeentwicklung der Säuremenge proportional bis zu 1 Molecül für 2 Mol. Natronhydrat (NaOH), und sie beträgt dann 31378°; ein fernerer Zusatz von Schwefelsäure bringt eine Wärmeabsorption hervor, die für

das zweite Molecül Schwefelsäure -1870^c beträgt und mit grösseren Säuremengen sich einem Maximum (etwa -3300^c) nähert.

II.

Selensäure.

---

1. Darstellung der Säure.

Um reine Selensäure darzustellen, wurde reine krystallisirte selenige Säure (siehe unten S. 172) in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen oder mit kohlensaurem Silberoxyd gesättigt. Das in Wasser fast ganz unlösliche selenigsaure Silberoxyd wurde mit Wasser und Brom geschüttelt, indem anfangs Brom, später aber Bromwasser hinzugesetzt wurde, bis die Lösung von überschüssigem Brom schwach gefärbt erschien. Die Lösung wurde alsdann von dem ausgeschiedenen Bromsilber getrennt und bis auf die gewünschte Concentration eingedampft. Die erhaltene Lösung von Selensäure war dann ganz frei von Schwefelsäure und seleniger Säure (vergl. Berichte d. deutschen chem. Gesell. 1869 S. 598).

---

2. Neutralisationsphänomene und Avidität.

Die Selensäure ist der Schwefelsäure in chemischer Beziehung äusserst ähnlich, und es war deshalb zu erwarten, dass diese beiden Säuren auch in thermischer Beziehung eine grosse Aehnlichkeit zeigen würden. Die Untersuchung ist auf die drei schon öfters besprochenen Processe beschränkt: auf die Neutralisation mittelst Natron, die Uebersättigung des Natriumsalzes durch Selensäure und die Zersetzung desselben durch Salpetersäure. Die Versuche sind in der gewöhnlichen Weise angestellt und führen zu folgenden Resultaten:

Digitized by Google

(Na^2OAq, SeO^3Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	0	0	0	0			
354	18,6	18,628	19,220	21,005	1900°	$\frac{1}{18}$	30392°
355	18,6	18,878	19,205	21,120	1899		

No.	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6
	0	0	0	0	0	0
354	21,000	20,995	20,990	20,985	20,980	20,975
355	21,112	21,105	21,100	21,090	21,082	21,075

Hier ist $a = b = 450$ Grm.; $p = 9,7$ Grm. und $q = 10°$.

Die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation der Selensäure mittelst Natron ist somit:

$$(Na^2OAq, SeO^3Aq) = 30392^c;$$

sie nähert sich bis auf 3 Procent der Neutralisationswärme der Schwefelsäure, 31378°, während sie bedeutend höher als die der Chlorwasserstoffsäure ist, für welche sie für 1 Aequivalent oder 2 Molecüle 27480° beträgt.

Die Versuche über die Reaction des selensauren Natrons auf Selensäure und auf Salpetersäure sind die folgenden:

(Na^2SeO^4Aq, SeO^3Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	0	0	0	0			
356	17,3	17,510	16,938	17,150	— 48°	$\frac{1}{18}$	— 864°
	(Na^2SeO^4Aq, N^2O^5Aq)						
357	17,5	17,252	18,170	17,550	— 126	$\frac{1}{18}$	— 2268

In beiden Versuchen ist $a = b = 400$ Grm., $p = 9,7$ Grm. und $q = 10°$.

Der Versuch No. 356 zeigt, dass bei der Einwirkung

Digitized by Google

der Selensäure auf selensaures Natron eine starke Wärmeabsorption stattfindet; dieselbe ist aber bedeutend kleiner als die Wärmeabsorption bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das entsprechende Natriumsalz, für welche Reaction oben -1870° gefunden wurde.

Aus dem Versuche No. 357 geht hervor, dass die Avidität der Selensäure derjenigen der Schwefelsäure sehr nahe liegt. Genau lässt sie sich aus diesen Versuchen nicht berechnen, denn dazu wäre erforderlich, dass die Aenderung der Wärmeabsorption bei der Reaction der Selensäure auf das Natriumsalz bei verschiedenen Säuremengen bekannt sei; nehmen wir aber ein analoges Verhalten wie bei der Schwefelsäure, so würde eine Zersetzung von $\frac{2}{3}$ Aequivalent selensaures Natron im Versuche No. 357 einer Wärmeabsorption von:

$$-\tfrac{2}{3}(30392^{\circ} - 27234^{\circ}) - \tfrac{1}{3} . 864 . \frac{2352}{1870} = -2468^{\circ}$$

entsprechen, welche Grösse nur wenig von dem gefundenen Werth 2268° abweicht. Besser wird die Uebereinstimmung, wenn man die Avidität der Selensäure zu 0,45 setzt.

Die Selensäure zeigt sich demnach der Schwefelsäure in thermischer und dynamischer Beziehung ganz analog; sie besitzt eine hohe Neutralisationswärme (30392°), giebt mit selensaurem Natron eine starke Wärmeabsorption (-864° für 1 Molecül) und besitzt eine derjenigen der Schwefelsäure fast gleich grosse Avidität (0,45).

III.
Schweflige Säure.

Die schweflige Säure habe ich nur bezüglich der Neutralisation untersucht und wie alle die übrigen Säuren als wässrige Lösung benutzt; sie war völlig frei von Schwefelsäure. Wie gewöhnlich wurde $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Aequivalente der Säure mit 1 Aeq. Natron zusammengebracht; die Versuche sind die folgenden:

Digitized by Google

(Na^2OAq, nSO^2Aq)

No.	n	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
				0	0	0	0			
358	$\frac{1}{2}$	450	450	16,3	16,712	16,080	18,395	1831°	$\frac{1}{8}$	14664°
				16,3	16,735	16,120	18,433	1835		
359	1	450	450	16,0	16,220	15,990	18,070	1799	$\frac{1}{16}$	28968
				16,0	16,860	16,065	18,450	1822		
360	2	300	600	16,2	16,627	16,175	17,775	1326	$\frac{1}{24}$	31740
				16,2	16,500	16,265	17,785	1319		

Hier ist $p = 9,7$ Grm. und $q = 10°$. Der Behälter A enthält die Natronlösung und B die Säurelösung.

Das Resultat dieser Versuche ist demnach:

n	$(Na^2O Aq, nSO^2 Aq)$
$\frac{1}{2}$	14664°
1	28968
2	31740

oder in Worten:

1) Die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation des Natrons mittelst schwefliger Säure in wässriger Lösung wächst der Säuremenge proportional, bis diese 1 Molecül auf

1 Mol. Natron (Na^2O) beträgt. In dieser Beziehung ist das Verhalten der schwefligen Säure ganz analog demjenigen der schon besprochenen Säuren, der Schwefelsäure, Salpetersäure und der Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms, Jods, Fluors und Cyans. Die Wärmeentwicklung für 1 Mol. Säure beträgt 28968°, und ist demnach grösser als diejenige der Salpetersäure und der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, aber kleiner als diejenige der Schwefelsäure, Selensäure und Fluorwasserstoffsäure.

2) Wenn die Menge der schwefligen Säure ein Molecül überschreitet, wächst auch die Wärmeentwicklung, und wenn ihre Menge 2 Molecüle beträgt, ist die Wärmeentwicklung um etwa 10 Procent gewachsen; sie ist dann 31740°. In dieser Beziehung ist die schweflige Säure ganz verschieden von den schon besprochenen Säuren; denn bei diesen bringt eine Vermehrung der Säuremenge eine Verminderung der Wärmeentwicklung hervor. In der folgenden Tabelle sind die entsprechenden Werthe für Schwefelsäure und schweflige Säure zusammengestellt:

n	(Na^2OAq, $n$$SO^3$Aq)	(Na^2OAq, $n$$SO^2$Aq)
½	15682°	14664°
1	31378	28968
2	29508	31740

Bei gleichen Aequivalenten Säure und Basis giebt demnach die Schwefelsäure eine um 2410° grössere Wärmeentwicklung als die schweflige Säure; bei der doppelten Menge Säure giebt aber die Schwefelsäure eine um 2232° geringere Wärmeentwicklung als die schweflige Säure. Wir werden später auf diesen bedeutenden Unterschied zurückkommen.

Digitized by Google

IV.

Selenige Säure.

1. Darstellung der Säure.

Zur Darstellung reiner seleniger Säure schlug ich folgendes Verfahren ein: Selen wurde in concentrirter Salpetersäure gelöst, die gebildete Lösung bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand bis zur beginnenden Sublimation der selenigen Säure erwärmt, um den Ueberschuss von Salpetersäure zu entfernen. Das Product, welches ausser seleniger Säure auch etwas Selensäure und Schwefelsäure enthalten konnte, wurde in Wasser gelöst und mit Barytwasser partiell gefällt, um die Schwefelsäure und Selensäure von der selenigen Säure zu trennen. Da der selenigsaure Baryt sehr leicht in einem Ueberschuss von seleniger Säure löslich ist, liess sich die Trennung der Säuren leicht dadurch bewerkstelligen, dass Barytwasser so lange hinzugesetzt wurde, bis eine filtrirte Probe der Lösung keinen bleibenden Niederschlag mit einigen Tropfen Barytwasser gab. Die filtrirte Flüssigkeit wurde alsdann bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand sublimirt. Die selenige Säure ist alsdann völlig rein und mehr luftbeständig als die auf gewöhnliche Art dargestellte (vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 1869, S. 598).

2. Neutralisationsphänomene.

Die selenige Säure ist der schwefligen Säure in ihrem chemischem Verhalten sehr ähnlich und zeigt auch in thermischer Beziehung mit dieser die grösste Aehnlichkeit. Die Lösung der Säure wurde durch Auflösen von sublimirter seleniger Säure in Wasser dargestellt und das Atomgewicht des Selens zu 79,4 angenommen.

Die Neutralisationsversuche haben folgende Resultate ergeben:

$(Na^2O\,Aq, n\,SeO^2\,Aq)$

No.	n	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
				0	0	0	0			
361	$\frac{1}{2}$	450	450	19,3	19,110	18,748	19,860	859°	$\frac{1}{16}$	13744°
362	1	450	450	19,3	19,283	19,295	21,135	1689	$\frac{1}{16}$	27024
363	2	300	600	19,0	18,135	18,640	19,820	1231	$\frac{1}{24}$	29544

Hier ist $p = 9,7$ Grm. und $q = 10°$. Der Behälter A enthält die Natronlösung und B die Säurelösung.

Die Resultate sind demnach ganz den mit schwefliger Säure gefundenen analog; die Wärmeentwicklung steigt bei Neutralisation des Natrons mit seleniger Säure proportional der Säuremenge, bis sie 1 Molecül beträgt; ein Ueberschuss von Säure bringt eine Vermehrung der Wärmeentwicklung hervor, die für das zweite Molecül 2520° beträgt.

Ebenso wie die Selensäure sich der Schwefelsäure analog verhält, nur eine etwas kleinere Neutralisationswärme als die der Schwefelsäure besitzt, so ist das Verhalten der selenigen Säure ganz demjenigen der schwefligen Säure analog, nur dass die Wärmeentwicklung für die erstere Säure etwas kleiner ist als für die letztere; es ist nämlich:

Digitized by Google

n	(Na^2OAq, nSO^2Aq)	$(Na^2OAq, nSeO^2Aq)$
$\frac{1}{2}$	14664°	13744°
1	28968	27024
2	31740	29544

Die Neutralisationswärme der selenigen Säure ist demnach etwa 7 Procent geringer als die der schwefligen Säure.

V.

Unterschwefelsäure.

Für diese Säure habe ich vorläufig nur die Neutralisationswärme bestimmt und gefunden:

(Na^2OAq, S^2O^5Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	0	0	0	0			
364	19,0	18,960	19,500	20,465	1131°	$\frac{1}{24}$	27072°
	19,5	18,915	19,485	20,428	1125		

Es ist $a = b = 450$ Grm., $p = 9,7$ Grm. und $q = 10°$.

Das Resultat ist demnach, dass die Unterschwefelsäure eine Neutralisationswärme:

$$(Na^2OAq, S^2O^5Aq) = 27072°$$

besitzt, die derjenigen der Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure sehr nahe liegt, aber bedeutend kleiner ist als diejenige der Schwefelsäure und der schwefligen Säure.

Digitized by Google

VI.

Allgemeine Resultate.

Die Hauptresultate der in diesem Abschnitt mitgetheilten Versuche sind demnach die folgenden:

1) Die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation der Säuren des Schwefels und Selens mittelst Natron wächst der Säuremenge proportional, bis diese 1 Molecül für je 2 Molecüle Natronhydrat, NaOH, erreicht hat, und beträgt für

Schwefelsäure	31378°
Selensäure	30392
Schweflige Säure	28968
Selenige Säure	27024
Unterschwefelsäure	27072.

2) Wenn zu dem Natriumsalz dieser Säuren ein zweites Molecül Säure hinzugefügt wird, so tritt bei der Schwefelsäure und Selensäure eine Wärmeabsorption auf, welche bezugsweise 1870 und 864° beträgt. Bei der schwefligen und selenigen Säure entsteht aber unter diesen Umständen eine bedeutende Wärmeentwicklung, welche beziehungsweise 2772 und 2520° beträgt. Ein Molecül Schwefel- oder Selensäure giebt demnach mit 1 Molecül Natronhydrat eine geringere, 1 Molecül schweflige oder selenige Säure dagegen eine grössere Wärmeentwicklung als das zur Bildung des normalen Salzes hinreichende Gewicht der genannten Säuren. Die gefundenen Zahlen sind:

Q	(Na^2OAq, QAq)	$(Na^2OAq, 2QAq)$
SO^3	31378°	29508°
SeO^3	30392	29528
SO^2	28968	31740
SeO^2	27024	29544

3) Die Avidität der Schwefelsäure gegen Natron ist 0,49 derjenigen der Chlorwasserstoffsäure, und die der Selensäure etwa 0,45.

Digitized by Google

4) Die Avidität der Schwefelsäure (und wahrscheinlich auch diejenige der andern Säuren) ändert sich mit der Natur der Basis von 0,49 für Natron bis 0,70 für Magnesia und 0,80 für Kupferoxyd (siehe S. 141).

5) Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die normalen Sulfate in wässriger Lösung zeigt sich eine Wärmeabsorption, die mit der Menge der Säure sich einem Maximum nähert. Die Grösse der Wärmeabsorption ist bei gleicher Säuremenge am grössten für das Natriumsalz und am kleinsten für das Kupfersalz (siehe S. 133).

Digitized by Google

Die Säuren des Stickstoffs, des Phosphors und Arsens.

(Aus Pogg. Annal. [1870] Bd. 140, S. 88—114.)

Die Analogie zwischen Stickstoff, Phosphor und Arsen, welche deutlich in den Wasserstoffverbindungen und in den diesen analogen Körpern hervortritt, zeigt sich bekanntlich in den Sauerstoffverbindungen nicht. Vielmehr ist zwischen der Salpetersäure einerseits, und der Phosphor- und Arsensäure andererseits ein so grosser Unterschied wie möglich, und es ist demnach zu erwarten, dass diese Säuren auch in thermischer Beziehung sehr bedeutende Abweichungen zeigen werden, was sich auch durch den Versuch deutlich herausgestellt hat. In dem folgenden Abschnitte werde ich nun meine Untersuchungen über die Salpetersäure, die Arsensäure und sämmtliche Säuren des Phosphors, nämlich die unterphosphorige Säure, die phosphorige Säure und die drei Modificationen der Phosphorsäure mit dem nöthigen Detail mittheilen.

I.
Salpetersäure.

Die Untersuchung über die Salpetersäure ist bereits fast vollständig in dem Abschnitte über die partielle Zersetzung mitgetheilt. Aus den Versuchen No. 275—278 geht hervor, dass

$$(Na^2OAq, N^2O^5Aq) = 27234^c$$
$$(Na^2N^2O^6Aq, N^2O^5Aq) = -\ 74^c;$$



oder in Worten, dass die Neutralisationswärme der Salpetersäure auf Natron bezogen 27234° beträgt, und dass ein Ueberschuss der Salpetersäure keine bemerkbare Wärmetönung hervorbringt; freilich zeigt der Versuch eine kleine Wärmeabsorption, die aber nur etwa 3 pro mille der Neutralisationswärme beträgt. Ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass die von Favre und Silbermann bestimmte Neutralisationswärme etwa um 11 Procent zu hoch ist.

Die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation wächst, wie es nachstehender Versuch zeigt, ganz der Säuremenge proportional, bis diese ein Aequivalent auf ein Aequivalent Natron beträgt; es ist dasselbe Verhalten, welches ich auch am angegebenen Orte für die Schwefelsäure und die Chlorwasserstoffsäure gefunden habe. Aus dem folgenden Versuch, in welchem salpetersaures Natron mit Natron, beide in wässriger Lösung, versetzt wurde, ergiebt sich die Wärmetönung Null, wodurch vollständig die besprochene Proportionalität bewiesen wird.

$(Na^2N^2O^6Aq, Na^2OAq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	0	0	0	0			
365	18,5	18,525	18,540	18,530	− 2°	$\frac{1}{12}$	0
	18,5	18,510	18,525	18,520	+ 2		

Alle Bezeichnungen haben dieselbe Bedeutung wie vorher; es ist $a = b = 450$ Grm., $p = 13$ Grm. und $q = 0$.

Die Avidität der Salpetersäure ist, wie ich schon früher gezeigt habe, gleich derjenigen der Chlorwasserstoffsäure und grösser als die der übrigen Säuren; da ich die Avidität der Chlorwasserstoffsäure als Einheit gesetzt habe, so ist die Avidität der Salpetersäure ebenfalls gleich 1,0 zu setzen.

Die Neutralisationsphänomene der Salpetersäure sind demnach derjenigen der Chlorwasserstoffsäure völlig gleich, sowohl bezüglich der Grösse der Wärmetönung und der Avidität, als der vollständigen Neutralisation durch eine äquivalente Natronmenge.

Digitized by Google

II.
Orthophosphorsäure.

1. Neutralisationsphänomene.

Die Orthophosphorsäure oder Hydrophosphorsäure ist eine dreibasische Säure, und war es deshalb nothwendig, die Grösse der thermischen Reaction bei der Neutralisation mit Natron in grösserer Ausdehnung als bei den anderen Säuren zu untersuchen. In den unten folgenden Versuchen habe ich die Wärmeentwicklung bei der Reaction von 1 Mol. Natronhydrat auf $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Molecüle Phosphorsäurehydrat bestimmt. Die Resultate der Versuche No. 366—374 sind die folgenden:

n	$(NaOHAq, nPO^4H^3Aq)$	m	$(mNaOHAq, PO^4H^3Aq)$
$\frac{1}{6}$	5880°	$\frac{1}{2}$	7329°
$\frac{1}{3}$	11343	1	14829
$\frac{1}{2}$	13539	2	27078
1	14829	3	34029
2	14658	6	35280

Die erste Hälfte der Tabelle enthält die Wärmeentwicklung, wenn 1 Mol. Natronhydrat auf n Mol. Phosphorsäurehydrat reagirt; die zweite Hälfte derselben dagegen diejenige Wärmeentwicklung, welche bei der Reaction von einem Mol. Phosphorsäurehydrat auf m Mol. Natronhydrat entsteht.

Aus der Tabelle folgt unmittelbar: Wenn 1 Mol. Natronhydrat, NaOH, in wässriger Lösung mit Phosphorsäure versetzt wird, so steigt die Wärmetönung der Säuremenge proportional, bis diese $\frac{1}{3}$ Mol. beträgt, und ist dann 11343°. Mit der Säuremenge wächst fortwährend die Wärmeentwicklung, aber nur in geringerem Grade und nicht mehr der Säuremenge proportional; sie erreicht ihr Maximum, wenn die Säure 1 Molecül, PO^4H^3, beträgt, und ist dann 14829°. Ein fernerer Zusatz von Säure vermindert die Wärmeentwicklung. Während das erste und zweite Sechstel des Phosphorsäuremolecüls eine Wärmeentwicklung von 5880 und 5463° giebt, beträgt sie fürs dritte 2196° und für die zweite

Digitized by Google

Hälfte des Moleculs nur 1290°. Dagegen zeigt das zweite Molecül Phosphorsäure eine Wärmeabsorption von 171°. Durch dieses Verhalten trennt die Phosphorsäure sich scharf von der Schwefelsäure, der Selensäure, der Salpetersäure und der Wasserstoffsäure des Chlors, Broms und Jods, wo das Maximum der Wärmetönung der Bildung des normalen Salzes entspricht, während das Maximum der Wärmeentwicklung bei der Phosphorsäure erst für das Verhältniss $NaOH:PO^4H^3$, d. h. für gleiche Molecüle eintritt.

Die zweite Hälfte der Tafel zeigt, dass die Wärmeentwicklung mit der Menge der Basis wächst, anfangs proportional der Natronmenge, bis diese 1 Mol. NaOH für 1 Mol. PO^4H^3 beträgt; dann etwas langsamer bis zum zweiten Molecül Natronhydrat und von diesem zum 3. Molecül in noch schwächerem Grade; von dem 4. bis dem 6. Molecül Natronhydrat steigt die Wärmeentwicklung nur mit 1251° oder etwa 3½ Proc. Es entwickelt demnach 1 Molecül Phosphorsäure oder PO_4H_3 mit dem

1. Molecül	Natronhydrat	14829°
2. „	„	12249
3. „	„	6951.

Die Neutralisationsverhältnisse der Phosphorsäure hatte ich schon im Jahre 1854 untersucht (siehe Poggendorff's Annalen Bd. 91, S. 94). Die Resultate, welche ich damals mit weniger vollkommenen Apparaten erreicht hatte, stimmen besser, als man erwarten sollte, mit meinen neuen Versuchen überein. Es ist nämlich:

n	alte Versuche	neue Versuche
⅓	11021°	11343°
½	13592	13539
1	14976	14829

Dagegen stimmen die Versuche nicht mit den von Favre und Silbermann gewonnenen Resultaten.

2. Avidität.

Um die Avidität der Phosphorsäure zu bestimmen, sind folgende vier Reactionen gemessen worden: Ein Molecül schwefel-

Digitized by Google

saures Natron auf 1 und 2 Molecüle Phosphorsäure, 2 Molecüle NaH^2PO^4Aq auf 1 Molecül Schwefelsäure und endlich 1 Molecül Na^2HPO^4Aq auf 1 Molecül Schwefelsäure. Die Versuche, welche unten unter No. 375 bis 378 angeführt sind, haben folgende Werthe gegeben:

No. 375 $(Na^2SO^4Aq, PO^4H^3Aq) = -1116^c$
No. 376 $(Na^2SO^4Aq, 2PO^4H^3Aq) = -1500$
No. 377 $(2NaH^2PO^4Aq, SO^3Aq) = +192$
No. 378 $(Na^2HPO^4Aq, SO^3Aq) = +3108.$

Die beiden Reactionen No. 376 und 377 sind einander gerade entgegengesetzt; in beiden Fällen resultirt eine Flüssigkeit, welche 2 Mol. Natronhydrat, 1 Mol. Schwefelsäure und 2 Mol. Phosphorsäure enthält. Zufolge des bekannten Grundsatzes der Thermochemie, betreffend die partielle Zersetzung, muss die Differenz zwischen diesen beiden Grössen gleich sein der Differenz in der Wärmemenge, welche durch die Reaction von 2 Mol. Natronhydrat auf 1 Mol. Schwefelsäure einerseits, und von 2 Mol. Natronhydrat auf 2 Molecüle Phosphorsäure andererseits entwickelt wird. In der That ist

$$192^c - (-1500^c) = 1692^c$$
$$31378 - 29658 = 1720.$$

Ebenso wird die Differenz zwischen den Resultaten der Versuche No. 375 und 378, welche gleichfalls entgegengesetzten Reactionen entsprechen, der Differenz der Wärmeentwicklung bei der Reaction eines Molecüls Schwefelsäure und eines Molecüls Orthophosphorsäure auf 2 Molecüle Natronhydrat gleich sein, und zwar ist

$$3108^c - (-1116^c) = 4224^c$$
$$31378 - 27078 = 4300.$$

Die Abweichungen betragen nur 1 und $2\frac{1}{2}$ pro mille der Neutralisationswärme, und die Versuche entsprechen demnach vollständig der Theorie.

Aus diesen Versuchen folgt ganz ebenso, wie ich es schon öfters gezeigt habe, dass die Avidität der Orthophosphorsäure sehr nahe 0,5 von derjenigen der Schwefelsäure ist, wenn man SO^3Aq und P^2O^5Aq als die vergleichbaren Massen der Säuren annimmt (genau lässt sich die Avidität nicht ohne eine bedeutend

Digitized by Google

grössere Anzahl von Versuchen angeben). Unter dieser Voraussetzung berechnen sich folgende Werthe für die oben besprochenen vier Reactionen:

Reaction	Versuch	Theorie
(Na^2SO^4Aq, PO^4H^3Aq)	— 1116°	— 1084°
$(Na^2SO^4Aq, 2PO^4H^3Aq)$	— 1500	— 1536
$(2NaH^2PO^4Aq, SO^3Aq)$	+ 192	+ 184
(Na^2HPO^4Aq, SO^3Aq)	+ 3108	+ 3176

Die Uebereinstimmung ist demnach eine sehr befriedigende. Da die Avidität der Schwefelsäure gleich 0,49 ist, so wird diejenige der Phosphorsäure gleich 0,24, d. h.: Wenn die Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure bezüglich ihrer Avidität gegen Na^2OAq verglichen werden, und die Quantität der Säuren den Formeln H_2Cl_2, SO_3 und P_2O_5 entspricht, verhält sich die Avidität derselben wie 1:0,49:0,24.

---

3. Experimentelle Beilagen.

In den folgenden Tabellen ist das Detail der hierher gehörigen Versuche zusammengestellt. Für die **Neutralisation der Phosphorsäure** ergeben sich die folgenden Daten:

Digitized by Google

No.		T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0			
366	(NaOHAq, $\frac{1}{3}PO^4H^3Aq$)	18,5	19,265	18,755	21,076	1889°	$\frac{1}{6}$	11343°
367		18,5	19,215	18,735	21,044	1892		
368	(NaOHAq, $\frac{1}{2}PO^4H^3Aq$)	18,5	18,690	18,712	21,172	2256	$\frac{1}{6}$	13539
369		18,5	18,865	18,705	21,257	2257		
370	(NaOHAq, PO^4H^3Aq)	18,7	18,540	18,310	21,142	2472	$\frac{1}{6}$	14829
371		18,7	18,570	18,350	21,176	2471		
372	(NaOHAq, $2PO^4H^3Aq$)	18,8	18,485	18,580	19,865	1217	$\frac{1}{12}$	14658
373		18,8	18,520	18,545	19,875	1226		

ad	No. 366	No. 367	No. 368	No. 369	No. 370	No. 371	No. 372	No. 373
	0	0	0	0	0	0	0	0
t_1	21,065	21,035	21,155	21,245	21,130	21,170	19,865	19,875
t_2	21,060	21,030	21,155	21,240	21,125	21,165	19,865	19,875
t_3	21,055	21,020	21,145	21,230	21,115	21,155	19,865	19,875
t_4	21,045	21,015	21,135	21,220	21,105	21,150		
t_5	21,040	21,005	21,130	21,215	21,100	21,145		
t_6	21,030	21,000	21,120	21,205	21,090	21,140		

Digitized by Google

In allen diesen Versuchen ist $a = b = 450$ Grm., $p = 13$ Grm. und $q = 0$. Die Berechnung geschieht nach der gewöhnlichen Formel:

$$r = a(t_c - t_a) + (b + p)(t_c - t_b) + \frac{a}{450} q.$$

Der eine Behälter des Calorimeters enthielt die Phosphorsäure und der andere das Natron gelöst in 450 Grm. Wasser. Die Concentration der Phosphorsäurelösung war demnach in den Versuchen No. 366 bis 367: $PO^4H^3 + 450 H_2O$, in No. 368 bis 369: $PO^4H^3 + 300 H_2O$ und in den übrigen $PO^4H^3 + 150 H_2O$. Die Concentration der Natronlösung war in den Versuchen No. 366 bis 371: $NaOH + 150 H_2O$ und in den beiden letzten $NaOH + 300 H_2O$.

An diese Versuche reiht sich der folgende, in welchem dreibasisches phosphorsaures Natron mit 3 Aeq. Natron versetzt wurde:

$(Na^3PO^4Aq, 3 NaOHAq)$

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		°	°	°				
374	450	19,2	19,655	19,420	19,610	69	$\frac{1}{18}$	1251°
		19,3	19,470	19,360	19,490	70		

Die Berechnung geschieht wie oben. Aus diesem Versuche, in Verbindung mit den Versuchen No. 366 und 367, folgt:

$$(NaOHAq, \tfrac{1}{6} PO^4H^3Aq) = \left\{ \begin{array}{l} \tfrac{1}{2}(NaOHAq, \tfrac{1}{3} PO^4H^3Aq) \\ + \tfrac{1}{6}(Na^3PO^4Aq, 3NaOHAq) \end{array} \right\} = 5880^c$$

Zur Bestimmung der **Avidität der Phosphorsäure** wurden folgende Versuche gemacht:

$(Na^2SO^4Aq, n PO^4H^3Aq)$

No.	n	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		°	°	°	°			
375	$\frac{1}{2}$	22,2	22,295	22,220	22,155	− 93°	$\frac{1}{12}$	−1116°
		22,2	22,180	22,085	22,030	− 93		
376	1	21,0	21,800	20,845	21,175	−128	$\frac{1}{12}$	−1500
		21,0	21,725	20,845	21,145	−122		

Digitized by Google

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
			$(2\,NaH^2PO^4Aq, SO^3Aq)$				
	0	0	0	0			
377	19,6	19,025	19,548	19,300	10^c	$\frac{1}{24}$	192
	19,6	19,085	19,495	19,300	6		
			(Na^2HPO^4Aq, SO^3Aq)				
378	19,7	19,080	19,840	19,610	132	$\frac{1}{24}$	3108
	20,0	19,095	19,835	19,610	127		

In allen Versuchen ist $a = b = 450$ Grm., $p = 13$ Grm. und $q = 0$; die Berechnung geschieht wie oben.

III.

Paraphosphorsäure.

Die Paraphosphorsäure oder Pyrophosphorsäure ist bekanntlich eine vierbasische Säure, die durch Glühen des zweidrittel-orthophosphorsauren Natrons erhalten wird. Die für diese Untersuchung verwendete Säure wurde aus paraphosphorsaurem Natron durch Fällung mit essigsaurem Bleioxyd und Zersetzung des gebildeten Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff dargestellt. Die Stärke der Lösung wurde durch Eisen ermittelt (vgl. Arsensäure S. 197). Die unter No. 379 bis 382 mitgetheilten Versuche haben folgende Resultate ergeben:

n	$(NaOHAq, nP^2O^7H^4Aq)$	m	$(m\,NaOHAq, P^2O^7H^4Aq)$
$\frac{1}{6}$	9080^c	1	14376^c
$\frac{1}{4}$	13184	2	28644
$\frac{1}{2}$	14322	4	52738
1	14376	6	54480

Die erste Hälfte der Tabelle enthält die Wärmeentwicklung der Neutralisation von 1 Mol. Natronhydrat durch n Mol. Paraphosphorsäurehydrat ($P^2O^7H^4$); die zweite Hälfte diejenige

Digitized by Google

der Neutralisation von 1 Molecül $P^2O^7H^4$ durch *m* Molecüle Natronhydrat.

Die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation des Natrons durch Paraphosphorsäure wächst fast der Säuremenge proportional, bis diese $\frac{1}{4}$ Molecül auf 1 Mol. Natronhydrat erreicht, dann aber in weit geringerem Grade, bis das Maximum erreicht wird, wenn $\frac{1}{2}$ Molecül Säure auf 1 Molecül Natronhydrat wirkt. Der Versuch scheint wohl noch einen kleinen Zuwachs der Wärmeentwicklung für 1 Molecül Phosphorsäure zu geben, nämlich 3 bis 4 pro mille, der aber innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegt. Die zweite Hälfte der Tabelle zeigt, dass die Wärmeentwicklung proportional der Natronmenge wächst, bis diese 2 Molecüle beträgt, dann in etwas schwächerem Grade, bis die Natronmenge 4 Molecüle beträgt, von wo an die fernere Wärmeentwicklung nur sehr gering wird.

Der vierbasische Charakter der Paraphosphorsäure folgt aus diesen Zahlen, denn die Wärmeentwicklung ist:

für das	1.	Molecül	Natronhydrat	14376°	} 28644°
„ „	2.	„	„	14268	
„ „	3.u.4.	„	„		24094.

Der Unterschied in der Basicität der Ortho- und Paraphosphorsäure tritt demnach deutlich hervor; weiter unten werde ich die Zahlen näher mit einander vergleichen.

Das Detail der hierher gehörigen Versuche ist in der folgenden Tabelle enthalten.

Digitized by Google

No.		a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
379	($NaOHAq, \frac{1}{6}P^2O^7H^4Aq$)	Säure 360	Natron 540	18,4°	17,045°	17,726°	18,945°	1362^c	$\frac{3}{20}$	9080^c
380	($NaOHAq, \frac{1}{4}P^2O^7H^4Aq$)	Natron 450	Säure 450	17,8	17,975	17,855	19,715	1648	$\frac{1}{8}$	13184
381	($NaOHAq, \frac{1}{2}P^2O^7H^4Aq$)	300	600	18,1 17,3	17,640 17,140	17,662 16,934	18,965 18,300	1199 1188	$\frac{1}{12}$	14322
382	($NaOHAq, P^2O^7H^4Aq$)	300	600	18,4	17,982	17,470	18,290	599	$\frac{1}{24}$	14376

In allen Versuchen ist $p = 9{,}7$ Grm. und $q = 10^c$. Die Concentration der Lösungen ist $P^2O^7H^4 + 800\,H_2O$ und $NaOH + 200\,H_2O$, nur in dem Versuche No. 382 ist die Natronlösung $NaOH + 400\,H_2O$.

Digitized by Google

IV.

Metaphosphorsäure.

Von den verschiedenen, zum Theil hypothetischen Modificationen der Metaphosphorsäure habe ich mich bei diesen Untersuchungen nur mit derjenigen beschäftigt, welche entsteht, wenn man reines Orthophosphorsäurehydrat längere Zeit der Glühhitze aussetzt. Die Zusammensetzung der so dargestellten Säure ist bis auf einen Bruchtheil eines Procents immer dieselbe, entsprechend der Formel HPO_3. Die Zusammensetzung wurde, wie diejenige der Para- und Orthophosphorsäure, mittelst Eisen bestimmt.

1. Lösungsphänomene der Säure.

Die Säure löst sich in Wasser unter schwacher Wärmeentwicklung, aber nur langsam und unter ganz charakteristischen Erscheinungen, die theilweise schon früher beobachtet worden sind. Die geschmolzene Säure wurde vom Platintiegel, in welchem sie geschmolzen war, in flache Platinschalen ausgegossen, um sie in einer für das Auflösen geeignete Form zu erhalten. Nach dem Erkalten der Säure wurden die Platinschalen mit der Säure in ein Gefäss mit einer reichlichen Wassermenge gestellt. Es begann dann gleich ein ganz eigenthümliches Phänomen, indem die Säure unter starkem Knistern nach und nach in lauter kleine Flitter zersprang, die in der Flüssigkeit stundenlang herumschwammen, bevor sie sich ganz lösten. Wurde die Schale mit der Säure aus dem Wasser heraus genommen, so zeigte sich die Oberfläche der Säure weich und uneben, und die Masse schleuderte kleine Splitter weit umher. Die vollständige Lösung, selbst von ganz dünnen Schichten der Säure, erforderte doch immer mehrere Stunden. Bei der zur Lösung verwendeten Wassermenge stieg die Temperatur der Lösung nie mehr als um wenige Grade.

2. Unbeständigkeit der Säure in wässriger Lösung.

Das Verhalten der Säure bei der Neutralisation wurde auf gewöhnliche Weise ermittelt, indem 1 Molecül der Säure mit $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Molecülen Natronhydrat zusammengebracht und die Wärmeentwicklung bestimmt wurde. Die erste Versuchsreihe gab

Digitized by Google

ein ganz unerwartetes Resultat, indem die Wärmeentwicklung für ½, 1 und 2 Aequivalente Natron folgende Werthe zeigte:

7056° 14400° 21310°.

Wäre die Säure eine einbasische gewesen, so würde, nach Analogie mit dem Verhalten der untersuchten Säuren, die Wärmeentwicklung der Natronmenge proportional haben wachsen müssen, bis diese 1 Molecül auf 1 Molecül der Säure beträgt, dann aber sich nicht wesentlich mehr verändern, wenn die Natronmenge steigt. In den angeführten Versuchen ist die Neutralisationswärme für 1 Molecül Natronhydrat 14400°, aber ein zweites Molecül Natronhydrat bringt noch eine Wärmeentwicklung von 6910° hervor.

Dieses Verhalten war zu unwahrscheinlich und wiederholte ich daher die Versuche mit einer aufs Neue dargestellten Säure; doch war blos Uebereinstimmung zu erhalten bezüglich der beiden ersten Zahlen. Ich theile hier die ganze Reihe von Beobachtungen mit, von welchen jede Reihe mit einer neu dargestellten Säure durchgeführt worden ist, und welche mir sehr viel Zeit geraubt haben.

n =	½	1	2	3
(nNaOHAq, PO^3HAq)	7104°	14376°	16384°	16500°
		14532	17600	
		14508	18288	
	6996	14508	18584	
	7056	14400	21310	
		14560	21492	
	7128	14628	24816	
		14580	26736	33660
Mittel	7071°	14511°		

Während die Grössen in der ersten und zweiten Columne gut unter sich übereinstimmen, ist in den Zahlen der dritten Columne durchaus keine Uebereinstimmung, obgleich eine Säure von derselben Zusammensetzung, PO^3H, in allen Fällen zur Untersuchung benutzt wurde. Wie sich im Laufe dieser Untersuchung zeigte, haben diese grossen Abweichungen darin ihre Ursache, dass die Metaphosphorsäure selbst in sehr verdünnten Lösungen in einer steten Umwandlung be-

Digitized by Google

griffen ist, so dass sich nach und nach die zwei- und dreibasischen Modificationen der Phosphorsäure bilden. Deshalb zeigen die Zahlen der dritten Columne eine sehr verschiedene Grösse; in der ersten Versuchsreihe, wo die Versuche kurz nach dem Auflösen der Phosphorsäure in Wasser gemacht wurden, ist die Zahl für 2 Molecüle Natronhydrat am kleinsten ausgefallen, nämlich um 2000° grösser als die Neutralisationswärme. Die folgenden Versuchsreihen zeigen aber alle Abstufungen bis zur Pyrophosphorsäure hinauf, und in dem letzten Versuch ist die Säure fast ganz in die dreibasische Säure umgewandelt. Die Säure, welche für diese letzte Versuchsreihe angewandt wurde, ist ganz dieselbe wie diejenige, welche für die dritte Versuchsreihe angewandt wurde; es ist nur ein Unterschied in der Art und Weise, wie die Lösung der Säure dargestellt wurde. Die geschmolzene Metaphosphorsäure wurde in zwei Platinformen ausgegossen; der eine Theil der Säure wurde nach dem Erkalten auf die angegebene Weise in Wasser gelöst und gab für 1 und 2 Molecüle Natronhydrat die Zahlen 14508 und 18288; der andere Theil der geschmolzenen Säure wurde aber in einer feuchten Atmosphäre dem allmählichen Zerfliessen überlassen, was in zwei Tagen beendet war, und dann, in Wasser gelöst, der calorimetrischen Untersuchung unterworfen; die Zahlen der letzten Reihe: 14580 — 26736 — 33660, sind die Resultate der Neutralisation derselben mit 1, 2 und 3 Molecüle Natronhydrat; die Säure war demnach fast ganz in dreibasische Säure umgewandelt.

Es geht aus diesen Untersuchungen aufs deutlichste hervor, dass die Metaphosphorsäure in gelöstem Zustande eine äusserst starke Zersetzbarkeit zeigt. Man wird sich dadurch leicht viele Anomalien erklären können, welche die aus der glasigen Phosphorsäure dargestellten Lösungen zeigen, denn eine solche Lösung kann alle Modificationen der Phosphorsäure enthalten, selbst wenn sie keiner über 25° steigenden Temperatur ausgesetzt gewesen ist. Nur wenn diese Umwandlung der Metaphosphorsäure eine bedeutende Grösse erreicht hat, lässt sie sich durch die unvollständigen analytischen Kennzeichen nachweisen; im Calorimeter aber zeigt sich leicht und genau die stufenweise Umwandlung.

Digitized by Google

3. Neutralisationsversuche.

Von den vielen mit der Metaphosphorsäure angestellten Versuchen werde ich nur das Detail derjenigen mittheilen, welche mit möglichst unveränderter Säure angestellt sind; es sind dies die unten mitgetheilten Versuche No. 383—386.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation eines Molecüls Metaphosphorsäure, PO^3H, durch Natronhydrat mit der Natronmenge proportional wächst, bis diese 1 Molecül erreicht hat; sie ist alsdann:

$$(Na\,OH\,Aq\,,PO^3\,H\,Aq) = 14376^c.$$

Eine Vermehrung der Natronmenge bringt eine geringe Erhöhung der Wärmeentwicklung hervor; es ist aber wahrscheinlich, dass dies von der durch die stete Zersetzung der Metaphosphorsäure entstandenen geringen Menge mehrbasischer Säure herrührt.

No.		*a*	*b*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	*R*
		Natron	Säure	°	°	°	°			
383	$(\frac{1}{2}NaOHAq\,,PO^3HAq)$	300	600	18,4	18,130	17,280	18,202	592°	$\frac{1}{12}$	7104°
384	$(NaOHAq\,,PO^3HAq)$	300	600	18,3	18,000	17,470	18,955	1198	$\frac{1}{12}$	14376
385	$(2NaOHAq\,,PO^3HAq)$	450	450	18,0	18,305	17,525	19,025	1024	$\frac{1}{16}$	16384
		Säure	Natron							
386	$(3NaOHAq\,,PO^3HAq)$	360	540	17,8	17,282	17,910	18,560	825	$\frac{1}{20}$	16500

Digitized by Google

In allen Versuchen ist $p = 9,7$ Grm. und $q = 10°$. Die Concentration der Lösung ergiebt sich aus den obigen Zahlen; sie war $NaOH + 200 H_2O$ und $PO^3H + 400 H_2O$; nur im Versuch No. 383 ist die Natronlösung $NaOH + 400 H_2O$.

V.

Phosphorige Säure.

Meine Untersuchungen über die phosphorige Säure gewinnen ein ganz besonderes Interesse dadurch, dass sie über die Natur und Basicität dieser Säure eine völlig bestimmte Auskunft geben. Bekanntlich hat die krystallisirte phosphorige Säure die Zusammensetzung PO^3H^3, aber die Salze enthalten nur 2 Aeq. Metal, d. h. die phosphorige Säure ist eine dreiatomige und zweibasische Säure. Die Bibasicität der phosphorigen Säure hat sich durch meine Versuche aufs Vollkommenste erwiesen. Die Neutralisationsphänomene der phosphorigen Säure wurden auf gewöhnliche Art durch Zusammenbringen von Lösungen der Säure und des Natrons bestimmt, und zwar wurde ein Molecül phosphorige Säure PO^3H^3 mit $\frac{1}{2}$, 1, 2 und 3 Molecülen Natronhydrat zusammengebracht. Die Resultate dieser unter No. 387 bis 390 mitgetheilten Versuche sind in der folgenden Zusammenstellung enthalten.

n	$(Na\,OHAq, n PO^3H^3Aq)$	m	$(m NaOHAq, PO^3H^3Aq)$
$\frac{1}{3}$	9647°	$\frac{1}{2}$	7428°
$\frac{1}{2}$	14224	1	14832
1	14832	2	28448
2	14856	3	28940

Die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation der phosphorigen Säure steigt demnach fast proportional der Menge des Natronhydrats, bis diese 2 Molecüle auf 1 Molecül Säure beträgt; eine Vermehrung der Natronmenge über 2 Molecüle hinaus verändert die Wärmeentwicklung nur höchst unbedeutend, etwa um 2 Proc. Umgekehrt steigt die Wärmeentwicklung fast proportional der Säuremenge, bis diese $\frac{1}{2}$ Molecül auf 1 Molecül Natronhydrat

Digitized by Google

beträgt, und eine Vermehrung der Säuremenge über ½ Molecül erhöht die Wärmeentwicklung nur höchst unbedeutend, etwa um 4 Procent. Hieraus folgt mit Bestimmtheit, dass das Molecül der phosphorigen Säure nur 2 Molecüle Natronhydrat zu sättigen vermag.

Die für diese Untersuchungen verwendete phosphorige Säure war aus Phosphorchlorür durch Zersetzung mit Wasser und Verdampfen der gebildeten Chlorwasserstoffsäure dargestellt. Wenn die siedende Flüssigkeit eine Temperatur von 180⁰ erreicht hat, ist sie völlig frei von Chlorwasserstoffsäure, und nach der Abkühlung erstarrt der Rest vollständig zu einer harten strahligen Krystallmasse. Die Analyse dieser Krystalle zeigte bis auf einen Bruchtheil eines Procents eine Zusammensetzung, welche der Formel PO_3H_3 entspricht. Das Detail der Versuche ist folgendes:

No.		*a*	*b*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	*R*
				0	0	0	0			
387	$(\frac{1}{2}NaOHAq, PO^3H^3Aq)$	Natron 300	Säure 600	17,7	18,278	17,455	18,400	621°	$\frac{1}{12}$	7428°
				17,6	18,355	17,490	18,445	617		
388	$(NaOHAq, PO^3H^3Aq)$	300	600	17,9	18,305	17,348	19,015	1236	$\frac{1}{12}$	14832
				17,9	18,225	17,305	18,960	1236		
389	$(2NaOHAq, PO^3H^3Aq)$	450	450	17,9	18,212	17,243	19,665	1778	$\frac{1}{16}$	28448
				17,9	17,900	16,880	19,328	1778		
390	$(3NaOHAq, PO^3H^3Aq)$	Säure 360	Natron 540	17,6	17,610	18,075	19,480	1454	$\frac{1}{20}$	28940
				17,5	17,570	18,075	19,460	1440		

Digitized by Google

In allen Versuchen ist $p = 9{,}7$ Grm. und $q = 10^c$. Die Berechnung wurde nach der wiederholt angegebenen Formel ausgeführt.

VI.
Unterphosphorige Säure.

Ebenso wie die Phosphorsäure und die phosphorige Säure enthält auch die unterphosphorige Säure im Molecül 3 Atome Wasserstoff; aber während bei jenen Säuren bezugsweise 3 und 2 Atome Wasserstoff durch Natrium ersetzbar sind, lässt sich in der unterphosphorigen Säure nur 1 Atom Wasserstoff ersetzen. Dieser einbasische Charakter der Säure PO_2H_3 hat sich auch ganz bestimmt durch die thermochemische Untersuchung herausgestellt.

Durch Neutralisation von 1 Molecül unterphosphoriger Säure mit $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Molecül Natronhydrat werden folgende Wärmemengen entwickelt:

n	$(n\,NaOH\,Aq, PO^2H^3Aq)$
$\frac{1}{2}$	7695^c
1	15160
2	15275

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Wärmeentwicklung der Natronmenge proportional ist, bis diese 1 Molecül auf 1 Molecül unterphosphoriger Säure beträgt, und dass ein fernerer Zusatz von Natron ohne bemerkenswerthe Wirkung ist. Es zeigt dieses Verhalten deutlich, dass das Molecül der unterphosphorigen Säure, PO^2H^3, einbasisch ist. — Das Detail der hierher gehörigen Versuche ist folgendes:

Digitized by Google

No.		a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		Natron	Säure	°	°	°	°			
391	($\frac{1}{2}$NaOHAq, PO^2H^3Aq)	400	500	17,5	17,435	16,926	18,080	855^c	$\frac{1}{9}$	7695^c
392	(NaOHAq, PO^2H^3Aq)	400	500	18,1	18,575	17,467	19,805	1692	$\frac{1}{9}$	15160
				18,0	18,285	16,930	19,360	1677		
		Säure	Natron							
393	(2NaOHAq, PO^2H^3Aq)	346,2	553,8	17,1	17,175	17,295	18,530	1172	$\frac{1}{13}$	15275
				17,3	17,363	17,327	18,628	1178		

Hier ist $p = 9{,}7$ Grm. und $q = 10^c$. Die Concentration der Flüssigkeiten ist $NaOH + 200\,H_2O$ und $PO_2H_3 + 250\,H_2O$; nur in dem Versuch No. 391 hat die Natronlösung die Zusammensetzung $NaOH + 400\,H_2O$.

Digitized by Google

VII.

Arsensäure.

Die calorimetrische Untersuchung der Neutralisationsphänomene der Arsensäure wurde in derselben Art durchgeführt wie diejenige der schon besprochenen Säuren. In den unter No. 394 bis 403 mitgetheilten Versuchen wurde 1 Mol. Natronhydrat mit $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Mol. Arsensäurehydrat, AsO_4H_3, in wässriger Lösung zusammengebracht. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt und daneben die entsprechenden für die Orthophosphorsäure oben gefundenen Werthe zur Vergleichung gegeben.

n	$(NaOHAq, nAsO^4H^3Aq)$	$(NaOHAq, nPO^4H^3Aq)$
$\frac{1}{6}$	6233^c	5880^c
$\frac{1}{3}$	11972	11343
$\frac{1}{2}$	13790	13539
1	14994	14829
2	14724	14658

Nach dieser Tabelle verläuft die Wärmeentwicklung für beide Säuren ganz in derselben Weise; sie steigt anfangs fast proportional mit der Säuremenge, bis diese $\frac{1}{3}$ Molecül auf 1 Molecül Natronhydrat erreicht; von hier an wird der Zuwachs geringer, bis das Maximum eintritt, wenn 1 Molecül der Säure auf 1 Molecül Natronhydrat reagirt. Wird demnach die Säuremenge grösser als 1 Molecül, so tritt in beiden Fällen eine geringere Neutralisationswärme auf. Auch in numerischer Beziehung zeigt sich eine grosse Uebereinstimmung, nur sind die Zahlen für die Arsensäure durchgehend etwas grösser als für die Orthophosphorsäure.

Vergleichen wir die Wärmeentwicklungen, berechnet für 1 Molecül der Säure bei steigender Natronmenge, so zeigt sich eine ähnliche Uebereinstimmung; es ist nämlich:

Digitized by Google

n	$(n\,NaOHAq, AsO^4H^3Aq)$	$(n\,NaOHAq, PO^4H^3Aq)$
½	7362[c]	7329[c]
1	14994	14829
2	27580	27078
3	35916	34029
6	37400	35280

Die Arsensäure und die Orthophosphorsäure zeigen demnach in Beziehung auf den Gang der Neutralisation, sowie auch bezüglich der Grösse der Wärmeentwicklung ein ganz analoges Verhalten, wie auch nach den analogen Eigenschaften dieser beiden Säuren, wie Bacisität, Isomorphie ihrer Salze u. s. w. zu erwarten war.

Ich gebe jetzt das Detail der hierher gehörigen Untersuchungen. Die Arsensäure war aus sublimirter arseniger Säure durch Oxydation mit Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure dargestellt; sie war vollständig frei von Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und arseniger Säure. Die Stärke der Lösungen wurde mittelst Eisen in der Art bestimmt, dass eine gewogene Menge Eisen, durch reine Salpetersäure gelöst, mit einer bestimmten Menge der zu untersuchenden Lösung gemischt, eingedampft und geglüht wurde. Die Methode ist sehr exact und den üblichen weit vorzuziehen. Die Stärke der verwendeten Lösungen war $AsO^4H^3 + 200H^2O$ und $NaOH + 100H^2O$, nur in den Versuchen No. 402—403 war die Natronlösung $NaOH + 200H^2O$ und in den Versuchen No. 394—395 die Säurelösung $AsO^4H^3 + 400H^2O$.

Digitized by Google

No.		a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
394	(NaOHAq, ⅙ AsO^4H^3Aq)	Säure 360	Natron 540	18°,7	18°,585	18°,410	20°;525	1868°	$\frac{3}{10}$	6233°
395				18,7	18,730	18,530	20,659	1872		
396	(NaOHAq, ⅓ AsO^4H^3Aq)	360	540	18,8	18,730	19,290	23,013	3596	$\frac{3}{10}$	11972
397				18,8	18,745	19,312	23,022	3587		
398	(NaOHAq, ½ AsO^4H^3Aq)	450	450	18,9	18,713	18,285	22,275	3447	$\frac{1}{4}$	13790
399				18,7	18,845	18,335	22,367	3448		
400	(NaOHAq, AsO^4H^3Aq)	Natron 300	Säure 600	19,1	18,845	18,250	21,189	2502	$\frac{1}{6}$	14994
401				19,0	18,900	18,590	21,429	2496		
402	(NaOHAq, 2 AsO^4H^3Aq)	300	600	18,0	18,100	17,910	19,315	1228	$\frac{1}{12}$	14724
403				18,3	18,202	17,950	19,373	1226		

Die Temperaturen t_c sind nach den folgenden einzelnen Beobachtungen berechnet.

ad	No. 394	No. 395	No. 396	No. 397	No. 398	No. 399	No. 400	No. 401
t_1	20°,510	20°,645	23°,000	23°,020	22°,255	22°,350	21°,180	21°,415
t_2	510	645	22,985	005	245	340	172	412
t_3	505	640	965	22,990	235	325	160	405
t_4	495	635	950	970	220	312	150	400
t_5	485	630	940	955	205	300	142	390
t_6	480	620	925	940	195	285	135	380

Digitized by Google

In allen Versuchen ist $p = 9{,}7$ Grm. und $q = 10^c$. Die Berechnung der Versuche geschieht nach der bekannten Formel.

VIII.
Arsenige Säure.

(Aus den Berichten d. Deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1874, S. 935—937.)

Während die Arsensäure und die Phosphorsäure sich als Körper von ganz analogen Eigenschaften herausstellen, man mag die thermischen Neutralisationsphänomene oder die Zusammensetzung ihrer Salze betrachten, verhalten sich die phosphorige und die arsenige Säure als ganz verschiedene Verbindungen. Die Zusammensetzung der Salze der phosphorigen Säure lassen den zweibasischen Charakter dieser Säure bestimmt hervortreten, und meine Untersuchungen über die Neutralisationsphänomene dieser Säure zeigen ebenfalls entscheidend den zweibasischen Charakter des Molecüls PO_3H_3. Dagegen ist die Zusammensetzung der arsenigsauren Salze von derjenigen der phosphorigen Säure ganz verschieden, und meine Untersuchung über die Neutralisationsphänomene der arsenigen Säure zeigen bestimmt, dass das Molecül As_2O_3 in wässriger Lösung eine zweibasische Säure bildet, und dass ein der phosphorigen Säure entsprechendes Hydrat AsO_3H_3, falls ein solches existiren sollte, nur als einbasische Säure zu betrachten ist.

Ich stellte eine wässrige Lösung von feingepulverter amorpher arseniger Säure dar und benutzte dieselbe erst nach Verlauf einiger Monate. Die Concentration der Lösung war $As_2O_3 + 400\,H_2O$. Um die Basicität der arsenigen Säure festzustellen, wurde diese Lösung mit einer Natronlösung vermischt und zwar in dem Verhältniss von 1 Molecül As_2O_3 auf 1, 2, 4 und 6 Molecüle $NaOH$. Die Natronlösung enthielt in den verschiedenen Versuchen 400, 200 und 100 Molecüle Wasser auf jedes Molecül Natronhydrat. Die Wärmetönung war in diesen Versuchen folgende:

Digitized by Google

(m Na OHAq, As^2O^3 Aq)

No.	m	t_a	t_b	t_c	r	s	R
404	1	18,670	18,800	19,240	458°	$\frac{1}{18}$	7296°
		18,600	18,400	19,000	454		
405	2	18,625	18,715	19,620	862	$\frac{1}{18}$	13776
		18,580	18,375	19,425	860		
406	4	18,550	18,435	19,530	942	$\frac{1}{18}$	15072
407	6	18,610	18,440	19,365	779	$\frac{1}{20}$	15580

Im Versuche No. 407 ist $a = 360$, $b = 540$; in den übrigen $a = b = 450$ Grm. In allen Versuchen ist $p = 8$ und $q = 0$. Die Resultate sind in der folgenden Tafel zusammengestellt.

m	(As^2O^3 Aq, m Na OH Aq)
1	7300°
2	13780
4	15070
6	15580

Aus diesen Zahlen folgt nun erstens, dass die arsenige Säure eine schwache Säure ist, denn die Neutralisationswärme beträgt nur die Hälfte derjenigen der phosphorigen Säure (28370), der Chlorwasserstoffsäure (27480) und der Mehrzahl der untersuchten Säuren; auch eine wässrige Lösung von Kohlensäure, Borsäure, unterchloriger Säure oder Schwefelwasserstoff besitzt eine grössere Neutralisationswärme als die arsenige Säure.

Ferner zeigen die Zahlen, dass das Molecül As_2O_3 nur 2 Mol. Natronhydrat sättigt; denn die Wärmetönung bei der Neutralisation ist für 1 Molecül As_2O_3 und

das 1. Mol.	Na OH	7300°		
„ 2. „	„	6480	15580°.
„ 3. u. 4. „	„	1290	
„ 5. u. 6. „	„	510	

Die starke Wärmeentwicklung hört mit dem zweiten Molecül Natronhydrat auf. Ganz anders verhielt sich z. B. die phosphorige

Digitized by Google

Säure; die Neutralisationswärme derselben, wenn man sie zur Vergleichung für 2 Mol. PO_3H_3 oder P_2O_3Aq berechnet, ist

für das 1.	Mol. NaOH	14856°	57880°.
„ „ 2.	„ „	14808	
„ „ 3. u. 4.	„ „	2·13536	
„ „ 5. u. 6.	„ „	2· 572	

Die Wärmeentwicklung verläuft hier etwa proportional mit der Natronmenge, bis diese 4 Molecüle beträgt, so dass das einfache Molecül PO_3H_3 zweibasisch ist.

Somit tritt die arsenige Säure, As_2O_3, in wässriger Lösung als zweibasische schwache Säure auf und ihre Salze mit grösserem Gehalt an Basis sind als basische Salze zu betrachten.

Ich habe auch das Verhalten der arsenigen Säure gegen Chlorwasserstoffsäure untersucht; es zeigt sich, dass diese beiden Säuren in verdünnter wässriger Lösung nicht auf einander thermisch reagiren, denn die Wärmetönung von As_2O_3 auf $4HCl$ in wässriger Lösung beträgt nur 160°.

IX.

Hauptresultate der Untersuchung über die Säuren des Stickstoffs, Phosphors und Arsens.

---

1. Salpetersäure, NO_3H. Das Molecül der Salpetersäure ist einbasisch; die Wärmetönung bei der Neutralisation steigt proportional mit der Natronmenge, bis diese 1 Molecül beträgt, und die Reaction ist dann beendet; die Neutralisationswärme ist

$$(NaOHAq, NO^3HAq) = 13617°.$$

Spätere Versuche (vgl. No. 570) haben den Werth 13682° gegeben. Die Salpetersäure verhält sich wie die Chlorwasserstoffsäure bezüglich der Grösse der Wärmetönung und der Avidität gegen Natron.

2. Unterphosphorige Säure PO_2H_3. Das Molecül ist einbasisch, denn die Wärmetönung der Neutralisation steigt proportional der Natronmenge, bis diese 1 Molecül NaOH beträgt, und ist dann

$$(NaOHAq, PO^2H^3Aq) = 15160°.$$

Digitized by Google

Das zweite Molecül Natronhydrat zeigt eine geringe Wärmeentwicklung (115°). Bezüglich der Grösse der Wärmetönung weicht die unterphosphorige Säure von der Salpetersäure ab und nähert sich der Schwefelsäure, für welche sie für eine äquivalente Menge 15689° beträgt.

3. Phosphorige Säure, PO_3H_3. Das Molecül ist zweibasisch; die Wärmetönung der Neutralisation bei steigender Natronmenge ist die folgende:

m	(m Na OHAq, PO^3H^3 Aq)
½	7428°
1	14832
2	28448
3	28940

Die Neutralisation ist demnach mit dem zweiten Molecül Natronhydrat beendet; das dritte Molecül erzeugt nur 572° Wärme.

4. Orthophosphorsäure, PO_4H_3. Das Molecül ist dreibasisch; die Wärmetönung der Neutralisation ist bis zum 2. Molecül Natronhydrat derjenigen der phosphorigen Säure fast gleich; der Unterschied tritt indessen beim 3. Natronmolecül hervor, welches 6951° entwickelt. Die Zahlenwerthe sind in der folgenden Tafel enthalten.

m	(m Na OHAq, PO^4H^3 Aq)
½	7329°
1	14829
2	27078
3	34029
6	35280

Die Wärmetönung beträgt demnach

für das 1. Molecül Natronhydrat 14829°
„ „ 2. „ „ 12249
„ „ 3. „ „ 6951.

Digitized by Google

Das zweite Molecül Natronhydrat wird demnach etwas schwächer gebunden als das erste; dagegen wird das 3. Molecül Natronhydrat nur sehr schwach gebunden, da es nur eine halb so grosse Wärmetönung wie die ersten Molecüle aufweist. Diese schwache Affinität des 3. Molecüls Natronhydrat stimmt gut mit den bekannten Eigenschaften des phosphorsauren Natrons überein, denn es reagirt schon alkalisch, wenn es 2 Atome Natron enthält. Die Phosphorsäure ist keine wahre dreibasische Säure, sondern nähert sich am meisten den zweibasischen und dreiatomigen Säuren (vgl. Citronensäure). Die Avidität der Phosphorsäure ist für Natron 0,24.

5. Metaphosphorsäure, PO_3H. Das Molecül ist einbasisch, giebt mit 1 Molecül Natronhydrat eine Wärmeentwicklung

$$(Na\,OHAq, PO^3\,HAq) = 14376^c.$$

Ein Ueberschuss an Säure bringt nur eine geringe Wärmeentwicklung hervor. Die wässrige Lösung der Metaphosphorsäure ist in fortwährender Zersetzung begriffen, bis sie vollständig in Orthophosphorsäure umgesetzt ist. Dies zeigt sich sehr deutlich an dem stetigen Steigen der Wärmemenge, welche die ursprünglich ein Molecül PO_3H enthaltene Lösung bei der Neutralisation mit überschüssiger Natronlösung hervorbringt; sie steigt nämlich allmählich von 16000^c bis 33660^c oder vielleicht noch höher; denn die Orthophosphorsäure giebt mit 3 Molecüle Natronhydrat 34029^c.

b. Paraphosphorsäure, $P_2O_7H_4$. Der vierbasische Charakter des Molecüls wird durch die Neutralisationsversuche bestätigt; die thermische Reaction ist erst beendet, wenn 4 Molecüle Natronhydrat auf 1 Molecül der Säure reagiren; eine grössere Natronmenge ändert die Wärmetönung nur in höchst geringem Grade. Die Wärmeentwicklung wächst der Natronmenge proportional, bis diese 2 Molecüle beträgt, von da an etwas langsamer bis zum 4. Molecül; es gaben

die beiden ersten Molecüle 28644^c
das 3. und 4. „ 24094,

wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist:

Digitized by Google

m	(m Na OHAq, $P^2 O^7 H^4$ Aq)
1	14376°
2	28644
4	52738
6	54480

7. Arsensäure, $As O_4 H_3$. Das Molecül ist dreibasisch, und die Arsensäure verhält sich bezüglich der Neutralisationswärme der Orthophosphorsäure völlig analog; die speciellen Werthe derselben giebt die folgende Tabelle:

m	(m Na OHAq, $As O^4 H^3$ Aq)
$\frac{1}{2}$	7362°
1	14994
2	27580
3	35916
6	37400

Die Wärmetönung ist für das zweite Molecül Natronhydrat etwas geringer als für das erste, bedeutend grösser aber als für das dritte; nämlich:

1. Molecül Natronhydrat	14994°
2. „ „	12586
3. „ „	8336
4., 5. u. 6. Mol. „	1484.

Die Werthe sind demnach etwas grösser als die entsprechenden für die Orthophosphorsäure.

8. Arsenige Säure, $As_2 O_3$. Diese Säure weicht ganz von der vorhergehenden ab; sie bildet kein Hydrat, giebt nur eine sehr geringe Wärmetönung bei der Neutralisation, und das Molecül $As_2 O_3$ ist zweibasisch. Die Neutralisationsversuche gaben folgende Werthe:

Digitized by Google

m	$(m\,\text{Na OHAq}, \text{As}^2\text{O}^3\,\text{Aq})$
1	7300°
2	13780
4	15070
6	15580

Die Neutralisationswärme ist demnach für gleiche Natronmengen nur halb so gross wie diejenige der schon besprochenen Säuren, und die arsenige Säure ist somit eine sehr schwache Säure. Während 1 Molecül P_2O_3Aq 4 Molecüle Natronhydrat sättigt und eine Wärmeentwicklung von 56736° zeigt, sättigt 1 Molecül As_2O_3Aq nur 2 Molecüle Natronhydrat und giebt eine Wärmeentwicklung von nur 13700°, also noch nicht ¼ derjenigen der phosphorigen Säure. Die Analogie des Phosphors und Arsens erstreckt sich demnach bezüglich der Säuren nur auf die höchste Oxydationsstufe.

9. Die Orthophosphorsäure, die phosphorige Säure und die Arsensäure zeigen bezüglich der Grösse der Neutralisationswärme eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung; für 1 Molecül Natronhydrat beträgt dieselbe

für	Orthophosphorsäure	14829°
„	phosphorige Säure.	14832
„	Arsensäure . . .	14994.

im Mittel 14885°; ferner zeigen Paraphosphorsäure und Metaphosphorsäure eine gleich grosse Wärmetönung mit 1 Molecül Natronhydrat, nämlich 14376° oder um 509° geringer als die vorhergehenden.

Digitized by Google

Borsäure, Kieselsäure, Zinnsäure, Titansäure, Platinchloridwasserstoffsäure und Flusskieselsäure.

(Aus Pogg. Annalen 1870, Bd. 139, Seite 193—224.)

Die Säuren des Bor, Silicium, Titan und Zinn gehören zu denjenigen, für welche die Basicität noch sehr unsicher und bis jetzt nur auf theoretischem Wege abgeleitet worden ist. Diese Säuren waren bis im Jahre 1869 nicht auf thermischem Wege von anderen Experimentatoren untersucht worden, dagegen hatte ich die Borsäure und Kieselsäure (Pogg. Annalen Bd. 91, S. 88) im Jahre 1852 einer vorläufigen Untersuchung unterworfen.

I. Borsäure.

1. Experimentelle Untersuchung.

Die Neutralisationsversuche mit der Borsäure sind wie die schon besprochenen Versuche ausgeführt und umfassen die Reaction von $\frac{1}{6}$ bis 3 Molecüle Borsäure, B_2O_3, auf 1 Molecül Natronhydrat. Die Concentration der Lösungen war $NaOH + 150H_2O$ und $B_2O_3 + 300H_2O$; in den Versuchen No. 414—415, in welchen Borsäure auf doppelt borsaures Natron reagirte, ist die Concentration $Na_2B_2O_7 + 400H_2O$ und $B_2O_3 + 200H_2$. In dem nachstehenden Detail der Versuche haben alle Zeichen dieselbe Bedeutung wie vorher.

Digitized by Google

$(NaOHAq, \frac{1}{6} B^2O^3 Aq)$

No.	*a*	*b*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	*R*
	Säure	Natron	0	0	0	0			
408	225gr	675gr	18,2	18,140	18,630	19,455	863c	$\frac{1}{4}$	3440c
			18,5	18,218	18,355	19,260	857		

$(NaOHAq, \frac{1}{3} B^2O^3 Aq)$

No.	*a*	*b*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	*R*
409	360	540	18,8	18,350	18,368	19,870	1359	$\frac{1}{5}$	6820
			18,8	18,350	18,210	19,765	1369		

$(NaOHAq, \frac{1}{2} B^2O^3 Aq)$

No.	*a*	*b*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	*R*
410	450	450	18,2	17,900	17,425	19,491	1672	$\frac{1}{6}$	10005
			17,0	16,830	17,250	18,865	1663		

$(NaOHAq, \frac{2}{3} B^2O^3 Aq)$

No.	*a*	*b*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	*R*
	Natron	Säure							
411	386	514	17,8	18,000	18,245	19,750	1475	$\frac{1}{7}$	10307
			17,8	17,885	18,063	19,605	1470		

$(NaOHAq, \frac{5}{6} B^2O^3 Aq)$

No.	*a*	*b*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	*R*
412	337,5	562,5	18,5	18,055	18,903	20,052	1335	$\frac{1}{8}$	10696
			18,5	18,030	18,723	19,933	1339		

$(NaOHAq, B^2O^3 Aq)$

No.	*a*	*b*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	*R*
413	300	600	19,0	18,300	18,790	19,975	1229	$\frac{1}{9}$	11101
			19,0	18,420	18,455	19,800	1238		

$(Na^2B^4O^7 Aq, 2 B^2O^3 Aq)$

No.	*a*	*b*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	*R*
	Salz	Säure							
414	450	450	18,4	18,640	18,380	18,750	221	$\frac{1}{16}$	3536
			18,5	18,665	18,375	18,760	221		

$(Na^2B^4O^7 Aq, 4 B^2O^3 Aq)$

No.	*a*	*b*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	*R*
415	300	600	18,5	18,580	18,355	18,655	206	$\frac{1}{24}$	4944

Digitized by Google

Die Berechnung der Versuche geschieht nach der gewöhnlichen Formel, und zwar ist $p = 13$ Grm. und $q = 0$. In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt:

n	$(Na\,OH\,Aq, n\,B^2O^3\,Aq)$	m	$(m\,Na\,OH\,Aq, B^2O^3\,Aq)$
$\frac{1}{6}$	3440°	$\frac{1}{3}$	4524°
$\frac{1}{3}$	6820	$\frac{1}{2}$	6434
$\frac{1}{2}$	10005	1	11101
$\frac{2}{3}$	10307	$\frac{6}{5}$	12835
$\frac{5}{6}$	10696	$\frac{3}{2}$	15460
1	11101	2	20010
2	12869	3	20460
3	13573	6	20640

Auf der beiliegenden Tafel III sind diese Werthe graphisch dargestellt. Die Linie ABC entspricht der Reaction $(Na\,OH\,Aq, n\,B^2O^3\,Aq)$ und enthält demnach die Wärmetönung bei der Reaction eines Molecüls Natronhydrat auf eine wachsende Menge Borsäure; die Abscissen entsprechen der Anzahl von Borsäuremolecülen, welche auf 1 Molecül Natronhydrat reagiren, und die Ordinaten geben die entsprechende Wärmeentwicklung wieder, wie sie aus der ersten Hälfte der obigen Tabelle hervorgeht. Die Wärmetönung steigt demnach der Säuremenge proportional, bis diese $\frac{1}{2}$ Molecül beträgt; dann wird aber die Zunahme der Wärmetönung bedeutend geringer, denn bei 3 Molecüle B^2O^3 ist sie nur noch um 35 Procent grösser als bei $\frac{1}{2}$ Molecül Säure.

Ohne Zweifel ist also die eigentliche Neutralisation beendet, wenn die Säuremenge $\frac{1}{2}$ Molecül gegen ein Molecül Natronhydrat beträgt; das Molecül der Borsäure, B^2O^3, ist demnach zweibasisch und das normale Natronsalz hat die Zusammensetzung $Na_2B_2O_4$.

Ebenso deutlich geht der zweibasische Charakter der Borsäuremolecüle aus der Linie ADE der Tafel III hervor; diese Linie zeigt die Wärmetönung, welche 1 Molecül Borsäure mit wachsender Natronmenge entwickelt, und die Zahlen an der Horizontalaxe bezeichnen in diesem Falle die Anzahl Molecüle

Digitized by Google

Natronhydrat, welche auf 1 Molecül Borsäure reagiren. Die Ordinaten entsprechen den in der zweiten Hälfte der Tabelle enthaltenen Zahlen. Man beobachtet deutlich, dass die Wärmeentwicklung bis zu 2 Molecülen Natronhydrat der Natronmenge fast proportional wächst; von da an aber nur wenig mehr, was ganz mit der Annahme übereinstimmt, dass das Molecül der Borsäure, B^2O^3, zweibasisch ist.

Dass die Borsäure eine schwache Säure ist, zeigt schon ihr ganzes chemisches Verhalten, und es wird dies auch auf thermischem Wege vollständig bestätigt. Ich habe die Avidität der Säure auf gewöhnlichem Wege durch die Einwirkung der Säure auf schwefelsaures Natron und umgekehrt durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf borsaures Natron gemessen. Im ersten Falle zeigt sich, dass die Borsäure fast gar nicht auf schwefelsaures Natron wirkt, im letzten Falle, dass die Schwefelsäure die Borsäure fast vollständig aus ihrer Verbindung mit dem Natron verdrängt. Die angestellten Versuche sind die folgenden:

(Na^2SO^4Aq, B^2O^3Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	0	0	0	0			
416	20,2	20,390	19,935	20,150	—8°	$\frac{1}{12}$	—66
	20,2	20,160	19,940	20,045	—3		
			$(Na^2B^2O^4Aq, SO^3Aq)$				
417	20,2	21,055	20,882	21,925	883	$\frac{1}{12}$	10536
	20,2	20,920	20,448	21,630	873		

In dem Versuch No. 416 ist $p = 13$ Grm. und $q = 0$; in No. 417 ist $p = 10$ Grm. und $q = 12°$; in allen Versuchen ist $a = b = 450$ Grm.

Dass die Avidität der Borsäure sehr gering ist, geht aus diesen Versuchen hervor; eine genaue Bestimmung ist aber nicht möglich. Zufolge des weiter oben Gesagten sollte die Differenz der Resultate No. 416 und 417 gleich der Differenz der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und der Borsäure sein; man findet nun:

Digitized by Google

$$31378^c - 20010^c = 11368^c$$
$$10536 - (-66) = 10602.$$

Die letzte Differenz fällt demnach etwas niedriger aus als die erste; ein ähnliches Verhalten zeigen andere schwache Säuren, und es scheint dies darauf hinzudeuten, dass die entgegengesetzten Zersetzungen bei den schwachen Säuren nicht genau dieselbe Grenze erreichen.

---

2. Allgemeine Resultate.

Das Verhalten der Borsäure gegen Natronhydrat in wässriger Lösung kann nach der vorliegenden Untersuchung in folgenden Sätzen zusammengefasst werden:

1) Das Molecül der Borsäure, B_2O_3, ist zweibasisch; die Wärmetönung der Neutralisation wächst der Natronmenge fast proportional, bis diese 2 Mol. NaOH beträgt; sie ist dann

$$(2\,NaOHAq, B^2O^3Aq) = 20010^c,$$

und ändert sich von da an nur wenig bei einer grösseren Natronmenge.

2) Wenn eine Lösung des normalen borsauren Natrons, $Na_2B_2O_4$, mit Borsäurelösung versetzt wird, findet eine regelmässig steigende Wärmeentwicklung statt (vergl. S. 208), die für das erste Molecül Säure 2192° und für die 4 nächsten 4944° beträgt; die Wärmeentwicklung scheint demnach selbst bei 6 Mol. Borsäure auf 2 Mol. NaOH noch lange nicht beendet zu sein. Für die Bildung von sauren Salzen wird die Wärmetönung

$$(2\,NaOHAq, 2\,B^2O^3Aq) = 22202^c$$
$$(2\,NaOHAq, 6\,B^2O^3Aq) = 27146.$$

3) Die Borsäure ist eine schwache Säure; sowohl ihre Acidität als ihre Avidität ist gering; ersteres zeigt sich in der alkalischen Reaction des theoretisch sauren Salzes, letzteres dadurch, dass borsaures Natron fast vollständig durch Schwefelsäure in wässriger Lösung zersetzt wird.

Digitized by Google

II.
Kieselsäure.

Die Untersuchungen über das thermische Verhalten der Kieselsäure sind wegen der Leichtigkeit, mit welcher die gelöste Kieselsäure coagulirt, sobald sie sich in neutraler Lösung befindet, mit Schwierigkeiten verknüpft. Die Neutralisationsversuche wurden theils mit gelöster, theils mit gelatinirter Kieselsäure angestellt; es zeigte sich, was mich anfangs überraschte, dass kein bemerkenswerther Unterschied in der Neutralisationswärme stattfindet, man mag gelöste oder gelatinirte Säure anwenden. Ebenso trat keine Wärmeentwicklung auf, wenn ich die Kieselsäure im Calorimeter selbst coaguliren liess. Alles dies scheint darauf hinzudeuten, dass die latente Lösungswärme der Kieselsäure jedenfalls sehr gering ist, was wahrscheinlich auch mit anderen sich gelatinös ausscheidenden Körpern der Fall ist.

Die Kieselsäurelösung wurde aus einer Lösung von reinem kieselsaurem Natron, dessen Zusammensetzung aufs genaueste bestimmt worden war, dargestellt, indem die zur Sättigung des Natrons nöthige Menge Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt wurde. Die so gebildete Lösung, die für jedes Molecül SiO_2 oder 60 Gramm Kieselsäure 133, 200 oder 400 Molecüle Wasser enthielt, wurde im Calorimeter mit verschiedener Menge Natronlösung behandelt und dann die Wärmeentwicklung bestimmt. Gewöhnlich coagulirte die Kieselsäurelösung nach Verlauf von 20 bis 30 Minuten, und der zweite der für jede Reaction gemachten Versuche ist deshalb meist mit coagulirter Kieselsäure angestellt; doch zeigte sich kein bemerkbarer Unterschied in der Wärmetönung für diese beiden Zustände der Kieselsäure.

1. Experimentelle Untersuchung.

(NaOHAq, $\frac{1}{4}$ SiO^2Aq)

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	Natron	Säure		0	0	0			
418	450	450	20,0	19,525	19,670	19,970	349c	$\frac{1}{4}$	1364c
			20,0	19,550	19,618	19,940	333		

Digitized by Google

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
				(NaOHAq, ½ SiO²Aq)					
	Natron	Säure		0	0	0			
419	450	450	20,2	19,450	20,082	20,505	679°	¼	2692°
			20,2	19,465	20,065	20,490	667		
				(NaOHAq, ¾ SiO²Aq)					
420	450	530	20,1	19,578	20,620	21,125	938	¼	3772
			20,0	19,745	20,645	21,230	948		
				(NaOHAq, SiO²Aq)					
421	450	450	21,0	21,060	21,322	21,765	531	⅛	4232
			21,0	20,950	21,150	21,620	527		
				(NaOHAq, 3/2 SiO²Aq)					
422	300	600	20,9	20,665	20,962	21,510	594	1/9	5332
			18,5	18,200	18,540	19,070	591		
				(NaOHAq, 2 SiO²Aq)					
423	300	600	20,0	20,075	19,440	20,250	553	1/12	6534
424			20,1	20,020	19,435	20,210	536		
				(NaOHAq, 3 SiO²Aq)					
425	300	600	20,0	20,125	19,968	20,480	426	1/18	7956
426			20,0	19,935	19,783	20,330	458		

In diesen Versuchen ist $p = 9,7$ Grm. und $q = 10^c$.

In den Versuchen No. 423 — 426 wurde eine ganz eigenthümliche Erscheinung beobachtet. Die Temperatur t_c wurde wie gewöhnlich, etwa 1 Minute nach stattgefundener Mischung der Flüssigkeiten, abgelesen; kurz nachher trat in allen vier Versuchen eine ziemlich plötzliche Abnahme der Temperatur ein, und diese wurde dann wieder constant einige Hundertelgrade unter der Temperatur t_c. Ich kann mir dieses Phänomen nicht anders als durch die Annahme einer Molecularänderung in der Kieselsäure durch den Einfluss des Natrons erklären, ein Auftreten eines andern isomeren Zustandes. Dieses Verhalten wurde in den 10 ersten Versuchen nicht beobachtet, und die isomere Um-

Digitized by Google

änderung scheint demnach nur einzutreten, wenn 2 oder mehrere Molecüle Kieselsäure auf 1 Molecül Natronhydrat reagiren. Die beobachteten Temperaturen t_d sind unten angegeben, ebenso die daraus abgeleiteten Werthe.

No.	t_d	r	R'
	0		
423	20,210	517^c	6126^c
424	20,175	504	
425	20,440	389	7390
426	20,300	431	

Hiernach ist bei der Reaction in den Versuchen No. 423—424 eine Absorption von 408^c und in den Versuchen No. 425—426 eine Absorption von 566^c eingetreten.

Die Unsicherheit, mit welcher die Resultate bezüglich der Neutralisation der Kieselsäure stets behaftet sein werden, veranlassten mich einige Monate später die Versuche mit einer aufs Neue dargestellten und analysirten Lösung zu wiederholen. Das Detail der Versuche war diesmal folgendes:

(NaOHAq, $\frac{1}{4}$ SiO^{2}Aq)

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	Natron	Säure	0	0	0	0			
427	450	450	18,4	18,655	18,535	18,955	338^c	$\frac{1}{4}$	1342^c
428			18,4	18,620	18,452	18,890	333		

(NaOHAq, $\frac{1}{2}$ SiO^{2}Aq)

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
429	450	450	18,4	18,730	19,332	19,725	639	$\frac{1}{4}$	2538
			18,4	18,490	19,220	19,540	630		

(NaOHAq, $\frac{3}{4}$ SiO^{2}Aq)

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
430	450	450	18,4	18,385	18,970	19,130	418	$\frac{1}{8}$	3324
			18,4	18,362	18,985	19,120	413		

Digitized by Google

$(NaOHAq, SiO^2Aq)$

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	Natron	Säure	0	0	0	0			
431	450	450	18,5	18,138	18,938	19,135	549°	$\frac{1}{8}$	4400°
			18,5	18,190	18,825	19,105	551		
				$(NaOHAq, 2 SiO^2Aq)$					
432	300	600	18,6	18,775	19,420	19,785	532	$\frac{1}{12}$	6432
433			18,6	18,455	19,335	19,630	540		

Wie vorher ist $p = 9{,}7$ Grm. und $q = 10°$.

---

2. Isomere Zustände.

Auch in diesen Versuchen zeigten sich isomere Umänderungen in der Kieselsäurelösung. Erstens beobachtete ich in den Versuchen No. 432 — 433 ganz wie bei den oben beschriebenen Versuchen eine ziemlich plötzliche Abnahme der Temperatur der Mischung, nachdem dieselbe schon einige Zeit den Werth t_c beibehalten hatte; die Absorption betrug pro Aequivalent Natron 270°. Zweitens beobachtete ich in den Versuchen No. 427 — 428, dass die Temperatur der Mischung einige Zeit constant blieb, etwa 0,1° unter der Temperatur t_c, welche sie dann ziemlich plötzlich erreichte, wodurch eine Wärmeentwicklung von 368° pro Aeq. Natron eintrat. Bei dem entsprechenden Versuche No. 418 habe ich dieses Phänomen übersehen und nur das Maximum abgelesen.

Die ganze Erscheinung erhält durch diese Wirkungen in entgegengesetzter Richtung ein höheres Interesse; wenn die Kieselsäuremenge gering ist ($\frac{1}{8}$ Aeq.), tritt erst eine schwächere Wärmeentwicklung ein, welcher aber bald eine zweite Wärmeentwicklung folgt; umgekehrt, wenn die Kieselsäuremenge gross wird (4 — 6 Aeq.), tritt eine Wärmeentwicklung ein, auf welche nach kurzer Zeit eine Absorption folgt. In den obigen Resultaten ist das Maximum angegeben; das Minimum berechnet sich aus folgenden Zahlen:

Digitized by Google

No.	t_c	r	R
	0		
427	18,860	253°	974°
428	18,780	234	
432	19,765	514	6162
433	19,600	513	

3. Neutralisationsphänomene der Kieselsäure.

Die Resultate der beiden Versuchsreihen weichen etwas von einander ab; doch sind wohl solche Abweichungen, theils wegen der Schwierigkeit des Versuches selbst, theils wegen der eintretenden Isomeriephänomene, kaum zu vermeiden. Die Resultate selbst und deren Mittel sind die folgenden:

n	(Na OHAq, n Si O^2 Aq)			m	(m Na OH Aq, Si O^2 Aq)
			Mittel		
$\frac{1}{4}$	1364°	1342°	1353°	$\frac{1}{3}$	2652°
$\frac{1}{2}$	2692	2538	2615	$\frac{1}{2}$	3241
$\frac{3}{4}$	3772	3324	3548	$\frac{2}{3}$	3555
1	4232	4400	4316	1	4316
$\frac{3}{2}$	5332	—	5332	$\frac{4}{3}$	4731
2	6534	6432	6483	2	5230
3	7956	—	7956	4	5412

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass **die Kieselsäure ein von den schon besprochenen Säuren ganz abweichendes Verhalten zeigt**; denn bei diesen ist die Wärmeentwicklung der Säuremenge bis zum Neutralisationspunkt derselben proportional; aber nach eingetretener Neutralisation hört dann die Wärmeentwicklung fast ganz auf, oder es tritt gar eine Wärmeabsorption ein.

Bei der Kieselsäure ist es ganz anders; freilich zeigt sich die Wärmeentwicklung ziemlich proportional der Säuremenge, bis diese $\frac{1}{2}$ Molecül Si O_2 gegen 1 Molecül Natronhydrat erreicht hat, aber dann wächst sie fortwährend mit steigender Säuremenge und erreicht bei 3 Molecülen Kieselsäure eine Grösse, die

Digitized by Google

über dreimal so gross ist als bei $\frac{1}{2}$ Molecül Säure, und das Maximum ist dann bei weitem noch nicht erreicht. Die graphische Darstellung des Phänomens (vergl. Tafel IV) giebt für die besprochene Reaction eine hyperbolische Curve ABC, deren Asymptote sich noch bedeutend von dem erreichten Maximum 7956^c entfernt.

Die Wärmeentwicklung bei 3 Molecülen Kieselsäure ist etwa nur die Hälfte derjenigen, welche wir als Neutralisationswärme der übrigen Säuren beobachtet haben, und die Neutralisationswärme der Kieselsäure bei $\frac{1}{2}$ Molecül Säure ist nur $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{6}$ derjenigen der übrigen Säuren. Von allen schon besprochenen Säuren zeigt nur die Cyanwasserstoffsäure eine so geringe Neutralisationswärme wie die Kieselsäure; aber bei ihr ist das Maximum mit einem Molecül der Säure erreicht, bei der Kieselsäure steigt die Wärmeentwicklung fortwährend und zwar sehr bedeutend.

Ein Uebergang zwischen den übrigen Säuren und der Kieselsäure bildet gewissermassen die Borsäure; bei dieser erkennt man (vergl. Tafel III) aber deutlich die eintretende Neutralisation bei dem Verhältniss von $\frac{1}{2}$ Molecül Säure auf 1 Molecül Natronhydrat, denn von da an, wo die Wärmeentwicklung 10005^c oder viermal so viel als die entsprechende der Kieselsäure beträgt, steigt die Wärmeentwicklung nur etwa $\frac{1}{10}$ so viel wie vorher, und bei 3 Molecülen Borsäure ist sie nur um etwas über $\frac{1}{3}$ gestiegen, während wir bei 3 Molecülen Kieselsäure eine dreimal so grosse Wärmeentwicklung als bei $\frac{1}{2}$ Molecül der Säure gefunden haben.

Nach dem Verlauf der Linien ADE (Tafel IV) könnte man vielleicht schliessen, dass das eigentliche Neutralisationsverhältniss der Kieselsäure 1 Mol. SiO_2 auf 2 Mol. $NaOH$ sei, weil vom zweiten Molecül Natronhydrat die Wärmetönung sich nicht wesentlich ändert, aber entscheidend bewiesen wird es dadurch nicht.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Kieselsäure keinen bestimmten Neutralisationspunkt besitzt, was auch mit der gewöhnlichen chemischen Erfahrung übereinstimmt. Wir haben in diesen Versuchen nur mit Massenwirkungen zu thun, analog denjenigen, welche ich später bei den Versuchen über das Verhalten der Schwefelsäure zum Wasser besprechen werde. Es sind dies die chemischen Wirkungen nach unbestimmten Proportionen, wie sie in der Berthollet'schen

Digitized by Google

Theorie auftreten. Die Wärmeentwicklung, welche den Process begleitet, ist eine hyperbolische Function, die ein bestimmtes Maximum erreichen kann für $x = \infty$. Derartige Functionen lassen sich oft mit einer gewissen Annäherung durch eine rechtwinklige Hyperbel ausdrücken, von welcher der eine Zweig durch den Anfangspunkt des Coordinatensystems geht, und deren Formel demnach

$$y = \frac{xC}{x + n}$$

wird, wo n und C constante Grössen sind. Ich habe schon vorher (vergl. S. 102) gezeigt, dass die Wärmeabsorption bei der Reaction der Schwefelsäure auf schwefelsaures Natron sich durch eine solche Formel hinlänglich befriedigend ausdrücken lässt, und ich werde jetzt zeigen, dass sie auch auf obige Zahlenwerthe anwendbar ist, obgleich die Annäherung wegen der bei diesen Versuchen unvermeidlichen Fehler hier nicht so befriedigend ausfallen kann.

Mittelst der Methode der kleinsten Quadrate findet man für die Function

$$y = (\mathrm{Na\,OH\,Aq}, x\,\mathrm{Si\,O^2\,Aq}),$$

wenn x die Anzahl der Molecüle Kieselsäure bezeichnet,

$$C = 13410^c$$
$$n = \quad 2{,}13$$

und es berechnen sich dann folgende Werthe:

x	Versuch	Formel	Abweichung
$\frac{1}{4}$	1353^c	1406^c	+ 53^c
$\frac{1}{2}$	2615	2545	− 70
$\frac{3}{4}$	3548	3487	− 61
1	4316	4279	− 37
$\frac{3}{2}$	5332	5535	+203
2	6483	6488	+ 5
3	7956	7838	−118

Für die Werthe $x = \frac{3}{2}$ und 3 sind die numerischen Abweichungen am grössten; indessen sind gerade diese Werthe nur durch die eine Versuchsreihe bestimmt worden und müssen des-

Digitized by Google

halb auch ungenauer sein als die übrigen, welche als Mittel aus zwei Versuchsreihen hervorgehen. Der Werth $C = 13410^c$ zeigt, dass die Wärmeentwicklung noch weit über die schon beobachtete steigen kann, wenn x oder die Kieselsäuremenge wächst, denn es ist 13410^c die Wärme für $x = \infty$. Zu bemerken ist, dass der Werth 13410^c mit der Neutralisationswärme der meisten Säuren für 1 Molecül Natronhydrat zusammenfällt.

---

4. Avidität der Kieselsäure.

Die Avidität der Kieselsäure ist fast Null, denn es entsteht bei der Reaction von 1 Molecül Kieselsäure auf 2 Molecüle Chlornatrium (Versuch No. 434) eine Wärmeabsorption von nur 80^c, während bei vollständiger Zersetzung des Chlornatriums eine Absorption von etwa 22000^c eintreten würde; die Avidität der Kieselsäure beträgt demnach, ebenso wie die der Borsäure, höchstens ein paar Tausendstel derjenigen der Chlorwasserstoffsäure.

Die Kieselsäure ist bekanntlich bedeutend leichter in einer Flüssigkeit löslich, welche freie Chlorwasserstoffsäure enthält als in Wasser. Neutralisirt man mittelst Chlorwasserstoffsäure genau eine Lösung des kieselsauren Natrons, so coagulirt die Lösung selbst bei starker Verdünnung oft schon nach einigen Minuten; ist dagegen ein Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure vorhanden, so bleibt Kieselsäure Tage lang in der Lösung. Daher musste untersucht werden, ob eine thermische Reaction zwischen der Kieselsäure und der Chlorwasserstoffsäure stattfindet. Zu dem Ende wurde eine neutrale Lösung von Kieselsäure mit Chlorwasserstoffsäure vermischt und die eintretende Wärmeveränderung bestimmt. Ich gebe hier das Detail dieses Versuches und desjenigen zur Bestimmung der Avidität der Kieselsäure ausgeführten.

(Na^2Cl^2Aq, SiO^2Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	0	0	0	0			
434	21,6	21,965	20,625	21,265	-11^c	$\frac{1}{8}$	-80^c
	21,6	21,890	22,100	21,975	-9		

Digitized by Google

$(H^2 Cl^2 Aq, Si O^2 Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	0	0	0	0			
435	21,8	21,650	22,058	21,890	+40	$\frac{1}{8}$	+324
	21,8	21,712	21,850	21,815	+41		

Hier ist $a = b = 450$ Grm.; $p = 9,7$ Grm. und $q = 10^0$.

Der Versuch No. 435 zeigt, dass bei der Reaction von Chlorwasserstoffsäure auf Kieselsäure in gleichen Aequivalenten eine schwache Wärmeentwicklung, 324° pro Molecül Kieselsäure, stattfindet.

---

5. Allgemeine Resultate.

1) Die Wärmetönung bei der Neutralisation der Kieselsäure durch Natron in wässriger Lösung zeigt, dass die Kieselsäure keinen festen Neutralisationspunkt besitzt.
2) Die Neutralisationswärme wächst fortwährend mit der Säuremenge und nähert sich einem wahrscheinlichen Maximum von 13400° für 1 Molecül Natronhydrat.
3) Die Wärmetönung wächst ebenfalls bei constanter Kieselsäuremenge mit der Menge des Natronhydrats und nähert sich, der Formel auf S. 217 zufolge, einem wahrscheinlichen Maximum von 6300° für 1 Molecül Kieselsäure, SiO_2.
4) Die Avidität der Kieselsäure ist fast Null.
5) Die Wärmetönung bei der Gelatinirung der wässrigen Kieselsäurelösung ist fast Null; die Lösungswärme des ausgeschiedenen Hydrats ist demnach ebenfalls Null.
6) Bei der Einwirkung von Natronhydrat auf Kieselsäure in wässriger Lösung scheinen unter gewissen Umständen isomere Modificationen der Säure sich zu bilden.

Digitized by Google

III.
Zinnsäure.

1. Verhalten der Zinnsäure gegen Natron und Chlorwasserstoffsäure.

Der Ausgangspunkt dieser Untersuchung ist das destillirte Zinnchlorid, welches durch Zersetzung mit Wasser eine klare Lösung von Zinnsäure in Chlorwasserstoffsäure bildet. Wird eine solche Lösung mit 1, 2 und 4 Aequivalenten Natron versetzt, so lässt sich aus der entstehenden Wärmeentwicklung das Verhalten der Zinnsäure zur Chlorwasserstoffsäure einerseits und zum Natron andererseits berechnen. In den unten angegebenen Versuchen No. 436—438 habe ich gefunden:

m	$(SnCl^4Aq, mNaOHAq)$
2	25952^c
4	51872
8	61440

Bei der ersten dieser Reactionen, in welcher 2 Mol. Natronhydrat auf 1 Molecül Zinnchlorid in wässriger Lösung reagiren, entsteht kein Niederschlag von Zinnsäure; die Flüssigkeit wird aber schwach opalisirend und giebt nach Verlauf eines Tages einen der Kieselsäure ganz ähnlichen gallertartigen Niederschlag; die Flüssigkeit reagirt noch stark sauer. In diesem Falle ist die Wärmeentwicklung 25952^c, oder um 1528^c geringer als diejenige, welche eintreten würde, wenn die Flüssigkeit nur freie Chlorwasserstoffsäure enthalten hätte, denn für diese Säure beträgt die Neutralisationswärme 27480^c für 2 Molecüle NaOH.

Bei der zweiten Reaction, in welcher 4 Mol. Natronhydrat auf Zinnchloridlösung reagiren, wird die Zinnsäure vollständig niedergeschlagen, und die Flüssigkeit wird neutral; in diesem Falle ist die Wärmeentwicklung 51872^c oder doppelt so gross als im vorhergehenden Falle; wäre die Chlorwasserstoffsäure nicht an Zinnsäure gebunden gewesen, so müsste die Wärmeentwicklung 4 × 13740^c betragen haben; die Differenz ist 3088^c, und diese Grösse stellt

Digitized by Google

eben den Werth der Reaction von Zinnsäure auf Chlorwasserstoffsäure dar oder

$$(SnO^4H^4, 4HClAq) = 3088^c.$$

In der dritten Reaction, in welcher 8 Molecüle Natronhydrat auf die Zinnchloridlösung reagiren, entsteht eine völlig klare stark alkalische Lösung, und die Wärmeentwicklung beträgt 61440^c, oder 9568^c mehr als im zweiten Versuche. Diese Vermehrung der Wärmeentwicklung hat ihren Ursprung in der Reaction der Zinnsäure auf die 4 Molecüle Natronhydrat, welche nicht durch Chlorwasserstoffsäure gebunden werden, und es ist demnach

$$(SnO^4H^2, 4NaOHAq) = 9568^c.$$

Aus dem letzten Resultate ergiebt sich, dass die Zinnsäure nur eine geringe Affinität zum Natron hat; doch ist dieselbe grösser als diejenige der Kieselsäure, denn für diese Säure haben wir oben gefunden

$$(SiO^4H^2, 4NaOHAq) = 5412^c.$$

Dass die Zinnsäure ein ähnliches Verhalten gegen Natron wie die Kieselsäure zeigt, ist kaum zu bezweifeln; es ist aber schwierig, dies thermisch nachzuweisen, und habe ich es daher auch nicht versucht.

Aus der die beiden ersten Reactionen begleitenden Wärmetönung geht hervor, dass die Lösung des Zinnchlorids in Wasser als eine Lösung von Zinnsäurehydrat in Chlorwasserstoffsäure zu betrachten ist; denn die Flüssigkeit verhält sich gegen Natron fast wie freie Chlorwasserstoffsäure, nur ist die bei der Neutralisation entstehende Wärmeentwicklung um etwa 6 Procent geringer, was von der geringen Affinität der Zinnsäure zur Chlorwasserstoffsäure herrührt, welche wie oben angegeben 3088^c beträgt.

---

2. Fällung der Zinnsäure durch schwefelsaures Natron.

Das Verhalten der Zinnsäurelösung gegen schwefelsaures Natron erklärt sich vollständig aus der Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf schwefelsaures Natron. Ich habe im

Digitized by Google

Abschnitte über die partielle Zersetzung, Seite 111, gezeigt, dass dieses Salz in wässriger Lösung durch Chlorwasserstoffsäure theilweise zersetzt wird. Dieses ist nun auch der Fall, wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Natron einer Lösung von Zinnchlorid in Wasser zugesetzt wird; durch die Reaction des genannten Salzes auf die Chlorwasserstoffsäure der Lösung bildet sich Chlornatrium und freie Schwefelsäure, und die ihres Lösungsmittels beraubte Zinnsäure schlägt sich nieder. Die Fällung der Zinnsäure durch schwefelsaures Natron ist deshalb von einer Wärmeabsorption begleitet, welche hauptsächlich von der Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch Chlorwasserstoffsäure herrührt. Aus den unten angegebenen Versuchen No. 439—440 geht hervor, dass

$$(SnCl^4Aq,\ Na^2SO^4Aq) = -3952^c$$
$$(SnCl^4Aq,\ 2Na^2SO^4Aq) = -6176.$$

Die ganze Wassermenge beträgt im ersten Versuche 800 und im zweiten 1200 Molecüle; im ersten Versuch, wo nur 1 Molecül schwefelsaures Natron reagirt, findet die Fällung der Zinnsäure nur langsam statt, im zweiten Versuche, wo 2 Molecüle schwefelsaures Natron wirken, dagegen schnell. Bekanntlich kann man sich auch der Schwefelsäure und des salpetersauren Ammoniaks zur Fällung der Zinnsäure bedienen, aber die Fällung tritt oft erst nach Verlauf von 24 Stunden oder noch längerer Zeit ein, wenn die Zinnsäure modificirt worden ist. Bei der kurzen Zeit, in welcher die calorimetrischen Versuche angestellt werden müssen, ist deshalb in diesen Fällen kaum eine Wärmeerscheinung zu beobachten. Die unten mitgetheilten Versuche No. 441—442 geben:

$$(SnCl^4Aq,\ 2SO^3Aq) = +\ 16^c$$
$$(SnCl^4Aq,\ 4AmNO^3Aq) = -368,$$

die Reaction ist demnach ganz verschwindend klein.

---

3. Bildung des Zinnchlorid-Kaliumchlorids.

Wässrige Lösungen von Zinnchlorid und Chlorwasserstoffsäure reagiren nicht aufeinander; auch eine Lösung von Chlorkalium

Digitized by Google

bringt keine bemerkenswerthe thermische Wirkung hervor. Der unten angeführte Versuch No. 443 giebt:

$$(SnCl^4Aq, 2KClAq) = -252^c.$$

Dieses Verhalten bietet ein grösseres Interesse dar, weil bekanntlich das Zinnchlorid mit dem Chlorkalium ein bestimmtes Doppelsalz bildet. Ich untersuchte deshalb die Bildung dieses Doppelsalzes, $SnCl^4 + K^2Cl^2$, etwas näher. Für diese Untersuchung musste der calorische Werth folgender Reactionen bestimmt werden:

1) die Zersetzung des Zinnchlorids durch Wasser,
2) die Lösung des Chlorkaliums in Wasser,
3) die Lösung des Doppelsalzes in Wasser, und
4) die Reaction der beiden Chloride auf einander.

Dass die Reaction des Zinnchlorids auf Wasser von einer beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet ist, zeigt die unmittelbare Beobachtung; ich habe sie durch die Versuche No. 446 bis 447 bestimmt und

$$(SnCl^4, Aq) = 29920^c$$

gefunden. Dies ist zwar eine bedeutende Wärmeentwicklung; immerhin aber weit geringer als bei den anderen Chloriden dieser Gruppe.

Das Chlorkalium löst sich in Wasser unter Wärmeabsorption, und dasselbe ist der Fall mit dem Zinnkaliumchlorid; ich habe in den Versuchen No. 444 und 445 gefunden

$$(KCl, Aq) = -4440^c$$
$$(SnCl^6K^2, Aq) = -3376.$$

Chlorkalium verbindet sich nicht direct mit Zinnchlorid bei gewöhnlicher Temperatur auf trockenem Wege, und ich konnte deshalb nur die Reaction auf nassem Wege untersuchen; wie ich schon angegeben habe, ist diese Reaction

$$(SnCl^4Aq, K^2Cl^2Aq) = -252^c.$$

Während die Reaction der Lösungen nur von einer höchst geringen Wärmeabsorption begleitet ist, muss die Vereinigung der Bestandtheile, wenn sie ohne Mitwirkung des Wassers geschieht, von einer starken Wärmeentwicklung begleitet sein, wie aus folgender Gleichung hervorgeht:

$$(SnCl^4, K^2Cl^2) + (SnCl^6K^2, Aq)$$
$$= (SnCl^4, Aq) + (K^2Cl^2, Aq) + (SnCl^4Aq, K^2Cl^2Aq).$$

Digitized by Google

Die linke Seite der Gleichung drückt die Wärmetönung bei der Reaction des Zinnchlorids und Chlorkaliums und die darauf folgende Auflösung der Verbindung in Wasser aus, die rechte Seite der Gleichung dagegen die Summe der Wärmetönungen, welche eintreten, wenn erst Zinnchlorid und Chlorkalium in Wasser gelöst und die Lösungen dann mit einander vermischt werden. In beiden Fällen sind die Componenten und das Endresultat dieselben, und findet deshalb die Gleichheit der Wärmetönung statt. Durch Benutzung der oben gegebenen Werthe erhält man

$$(Sn\,Cl^4, K^2\,Cl^2) - 3376^c = 29920^c - 8880^c - 252^c.$$

$$(Sn\,Cl^4, K^2\,Cl^2) = 24164^c.$$

Während die wässrigen Lösungen von Zinnchlorid und Chlorkalium sich ohne bemerkenswerthe Wärmetönung mischen, ist dagegen die Bildung des Salzes auf trockenem Wege von einer beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet; dies beweist, dass das Zinnchlorid - Chlorkalium sich durch Auflösen in Wasser zersetzt, und dass die Lösung aus Zinnsäurehydrat, Chlorwasserstoffsäure und Chlorkalium besteht. In der That zeigt auch die Lösung dieselbe Unbeständigkeit wie diejenige des Zinnchlorids in Wasser.

4. Experimentelle Beilagen.

In der folgenden Zusammenstellung der experimentellen Grundlagen dieser Untersuchungen haben die Buchstaben alle dieselbe Bedeutung wie früher.

$(Sn\,Cl^4\,Aq, m\,Na\,OH\,Aq)$

No.	m	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
			0	0	0			
436	2	16,7	16,155	17,625	18,670	1622^c	$\frac{1}{16}$	25952^c
437	4	16,7	16,215	16,650	18,205	1621	$\frac{1}{32}$	51872
438	8	16,6	16,270	16,302	17,330	960	$\frac{1}{64}$	61440

$(Sn\,Cl^4\,Aq, m\,Na^2SO^4\,Aq)$

No.	m	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
439	1	16,7	17,040	17,125	16,800	−247	$\frac{1}{16}$	−3952
		16,8	17,140	17,052	16,813	−247		
440	2	16,7	17,245	16,540	16,665	−193	$\frac{1}{32}$	−6176

Digitized by Google

($Sn\,Cl^4\,Aq\,,\,m\,SO^3\,Aq$)

No.	m	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0			
441	2	16,7	17,323	16,945	17,118	1	$\frac{1}{16}$	16
				($Sn\,Cl^4\,Aq\,,\,m\,Am\,NO^3\,Aq$)				
442	4	14,8	14,512	14,920	14,682	—23	$\frac{1}{16}$	—368
				($Sn\,Cl^4\,Aq\,,\,m\,K\,Cl\,Aq$)				
443	2	16,7	16,790	17,600	17,165	—21	$\frac{1}{12}$	—252

In allen Versuchen ist $a = b = 450$ Grm., $p = 9{,}7$ Grm. und $q = 10^0$. Das Atomgewicht des Zinns ist 118, und demnach $Sn\,Cl^4 = 259{,}9$ Grm.

In den folgenden Versuchen wird die Reaction des Wassers auf Chlorkalium, Zinnchlorid und Zinnchlorid-Chlorkalium bestimmt; dabei wurde eine abgewogene Menge der Substanzen (in der Tabelle durch A, und ihre Temperatur durch t_a bezeichnet) in 900 Grm. Wasser gelöst und die Wärmetönung gemessen; die Versuche sind:

($K\,Cl\,,\,Aq$)

No.	A	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	gr	0	0	0	0	0		
444	18,65	17,2	17,1	17,160	15,940	—1110	$\frac{1}{4}$	—4440°
		17,1	17,1	17,160	15,940	—1110		
				($Sn\,Cl^6\,K^2\,,\,Aq$)				
445	25,58	15,2	16,0	15,855	15,625	—209	$\frac{1}{16}$	—3376
		15,2	16,0	15,763	15,528	—213		
				($Sn\,Cl^4\,,\,Aq$)				
446	46,48	16,0	16,2	15,385	21,273	5355		29954
447	47,87	16,0	16,3	15,520	21,569	5502		29884

In den beiden letzten Versuchen No. 446—447 geschieht die Berechnung von t_c in bekannter Weise aus den Beobachtungen:

Digitized by Google

No.	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6
	0	0	0	0	0	0
446	21,255	21,230	21,210	21,190	21,165	21,145
447	21,555	21,535	21,515	21,495	21,475	21,460

Die Berechnung der Versuche wird dann nach der Formel

$$r = 909,7\,(t_c - t_b)$$

ausgeführt. Bezeichnet C das Moleculargewicht der Substanz, so ist $s = \frac{A}{C}$ und das Resultat für das Molecül $= \frac{r}{s}$.

---

5. Allgemeine Resultate.

1) Die aus Zinnchlorid dargestellte Zinnsäure reagirt in wässriger Lösung sowohl auf Natron als auf Chlorwasserstoffsäure; die entsprechende Wärmetönung beträgt

$$(SnO^4H^2, 4\,NaOH\,Aq) = 9568^c$$
$$(SnO^4H^2, 4\,HCl\,Aq) = 3088.$$

Die Reactionswärme ist gering, und die Zinnsäure ist demnach eine schwache Säure.

2) Das Zinnchlorid, $SnCl^4$, wird durch Wasser vollständig zersetzt; die Wärmeentwicklung beträgt

$$(SnCl^4, Aq) = 29920^c$$

und die Flüssigkeit verhält sich wie eine Lösung von Zinnsäure in Chlorwasserstoffsäure.

3) Die Fällung der wässrigen Lösung von Zinnchlorid durch Natriumsulfat wird durch die Bindung der Chlorwasserstoffsäure bei der partiellen Zersetzung des Natriumsulfats veranlasst.

4) Die Bildung des Zinnchloridkaliums, $SnCl_6K_2$, aus Zinnchlorid und Chlorkalium auf trocknem Wege ist von einer Wärmeentwicklung von 24164^c begleitet.

Digitized by Google

IV.

Titansäure.

Die Titansäure eignet sich nicht gut für calorimetrische Untersuchungen, weil sie sich nicht in verdünnter Natronlauge löst. Ich habe mich daher darauf beschränkt, die Reaction des Titanchlorids auf Wasser und diejenige der wässrigen Lösung auf Natron zu untersuchen.

Die Reaction des Titanchlorids auf Wasser ist eine äusserst heftige, und man muss besondere Vorkehrungen treffen, wenn genaue Resultate erhalten werden sollen. Wegen der fast explosionsartigen Einwirkung lassen sich auch nicht grössere Quantitäten auf einmal zersetzen. Nach den unten angegebenen Versuchen No. 448 — 449 ist die Wärmeentwicklung

$$(TiCl^4, Aq) = 57866^c,$$

oder sehr nahe doppelt so gross wie diejenige des Zinnchlorids. Die Lösung wird nicht ganz wasserhell, weil eine geringe Menge der gebildeten Säure sich ausscheidet.

Die so erhaltene Lösung der Titansäure in Chlorwasserstoffsäure wurde mit einer zur Sättigung der gebildeten Chlorwasserstoffsäure nöthigen Menge Natronhydrat (4 Molecüle) versetzt und die Wärmeentwicklung gemessen. Dieselbe betrug nach dem Versuche No. 450

$$(TiCl^4Aq, 4\,NaOH\,Aq) = 47664^c.$$

Bei der Reaction wird die Titansäure ausgeschieden und Chlornatrium gebildet. Der Bildung von 4 Molecülen Chlornatrium entspricht eine Wärmeentwicklung von 54960^c, und demnach werden die fehlenden 7296^c der Reaction der Titansäure auf Chlorwasserstoffsäure entsprechen, oder

$$(TiO^4H^4, 4\,HCl\,Aq) = 7296^c.$$

Wird anstatt 4 Mol. Natron die doppelte Menge verwendet, so ist die Wärmeentwicklung wohl etwas grösser als oben angegeben, aber die Titansäure löst sich selbst nach längerer Zeit nicht vollständig auf, und es kann deshalb die Neutralisationswärme der Titansäure auf diesem Wege nicht bestimmt werden.

Digitized by Google

Die hierher gehörigen Versuche sind:

$(TiCl^4, Aq)$

No.	A	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	gr	0	0	0	0			
448	4,795	15,7	15,5	15,430	17,020	1446°		57900°
449	6,020	15,7	15,5	15,465	17,460	1814		57832
$(TiCl^4 Aq, 4 NaOH Aq)$								
450		17,7	16,580	18,040	19,185	1486	$\frac{1}{32}$	47664
		17,7	17,050	17,820	19,200	1491		

In den Versuchen No. 448—449 bedeutet A das Gewicht des verwendeten Titanchlorids; die Wassermenge beträgt 900 Grm., und die Berechnung geschieht nach der Formel

$$r = 909,7\,(t_c - t_b).$$

Im Versuche No. 450 ist $a = 300$ Grm., $b = 600$ Grm., $p = 9,7$ Grm. und $q = 10^c$, und wird die Berechnung nach der gewöhnlichen Formel ausgeführt. Das Atomgewicht des Titans ist zu 50 angenommen.

V.

Platinchloridwasserstoffsäure.

Die grosse Analogie, welche Platinchlorid und Zinnchlorid in den verschiedenen Doppelsalzen zeigen, könnte erwarten lassen, dass auch die entsprechenden Oxyde ähnliche Eigenschaften zeigen würden. Ganz wider Erwarten zeigten sich hier sehr abweichende Erscheinungen.

Bekanntlich existirt kein neutrales Platinchlorid; die krystallisirte Verbindung ist entweder $PtCl_4 + 2\,NOCl$ oder $PtCl_4 + 2\,HCl$, je nachdem Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure beim Eindampfen der Lösung im Ueberschuss zugegen ist; versucht man durch Erhitzen diese Verbindungen zu zersetzen, so wird das Platinchlorid

Digitized by Google

gleichzeitig zu Chlorür reducirt. Schon durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Platin vom Zinn.

Die für diese Untersuchung bereitete Platinlösung wurde durch Auflösen von Platin in Salpetersalzsäure und wiederholtes Eindampfen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure dargestellt. Das krystallisirte Salz wurde in Wasser gelöst und der Analyse unterworfen; es enthielt Platin und Chlor in dem Verhältnisse von 1:2,985 Atomen und eine sehr geringe Menge Platinchlorür. Durch Chlorwasserstoffsäure und Wasser wurde die Lösung demnach genau auf die Zusammensetzung $PtCl_6H_2 + 600\,H_2O$ gebracht, und von dieser Lösung wurden zu jedem Versuche $\frac{1}{24}$ Molecül verwendet; das Atomgewicht des Platins ist zu 197,4 angenommen; mithin kamen für jeden Versuch 8,225 Grm. Platin in Anwendung.

Die Lösung des chlorwasserstoffsauren Platinchlorids wurde nun im Calorimeter mit Natronlösung vermischt und zwar so, dass in den drei Versuchen 2, 4 und 6 Mol. Natronhydrat auf 1 Molecül des Platinsalzes verwendet wurden.

$(PtCl^6H^2Aq, m\,NaOHAq)$

No.	m	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		°	°	°	°			
451	2	18,6	18,100	18,350	19,462	1134°	$\frac{1}{24}$	27216°
452	4	18,6	18,228	18,415	19,560	1135	$\frac{1}{24}$	27240
453	6	18,6	18,290	18,465	19,620	1139	$\frac{1}{24}$	27336

Es ist $a = b = 450$ Grm., $p = 9,7$ Grm. und $q = 10^c$.

Die Versuche gaben folgende Resultate:

m	$(PtCl^6H^2Aq, m\,NaOHAq)$
2	27216°
4	27240
6	27336

oder in Worten: die Wärmeentwicklung bei der Reaction des Natrons auf chlorwasserstoffsaures Platinchlorid ist

Digitized by Google

dieselbe, man mag 2, 4 oder 6 Molecüle Natronhydrat anwenden.

Die Wärmeentwicklung, welche der Neutralisation der Chlorwasserstoffsäure durch Natron entspricht, beträgt 27480° und ist also nur um 1 Proc. von den obigen Zahlen verschieden. Das chlorwasserstoffsaure Platinchlorid verhält sich demnach vollkommen wie freie Chlorwasserstoffsäure.

Die saure Reaction des Platinsalzes wird durch das erste Doppelmolecül Natronhydrat vollständig aufgehoben und die gebildete Verbindung $PtCl_6Na_2$ reagirt neutral; durch dieses Verhalten weicht das Platin auch vom Zinn ab, dessen entsprechendes Salz stark sauer reagirt.

Durch das zweite und dritte Doppelmolecül Natronhydrat tritt keine fernere Zersetzung ein. Dieses folgt ganz deutlich daraus, dass die Wärmeentwicklung nicht wächst; das über zwei Molecüle hinaus zugesetzte Natronhydrat ist ohne irgend eine Wirkung auf das Platinchlorid. Hiermit stimmt auch ganz überein, dass die Platinlösung alkalisch wird, sobald mehr als 2 Mol. Natronhydrat zugegen sind; denn nur diese Natronmenge wird von der Chlorwasserstoffsäure gebunden, der Rest dagegen ist neben dem Platinchloridnatrium in der Lösung ungebunden vorhanden. Auch durch dieses Verhalten ist das Platinchlorid bestimmt verschieden vom Zinnchlorid, dessen Lösung so lange sauer reagirt, bis die letzte Spur des Chlors in Chlornatrium umgewandelt ist.

Das Platinchlorid wird demnach in wässriger Lösung nicht von der Natronlösung zersetzt, wenigstens nicht in verdünnten Lösungen und bei niedriger Temperatur, und es erklärt sich hierdurch die Schwierigkeit, Platinoxyd auf nassem Wege darzustellen. Das allgemeine Resultat dieser Untersuchung ist demnach,

> dass das chlorwasserstoffsaure Platinchlorid eine wohlcharakterisirte zweibasische Wasserstoffsäure ist, deren Neutralisationswärme
>
> $$(2\,NaOHAq, PtCl^6H^2Aq) = 27216^{\circ}$$
>
> beträgt, und deren Radical weder durch Wasser, noch durch einen Ueberschuss an Natronhydrat zersetzt wird.

Digitized by Google

VI.
Flusskieselsäure.

1. Verhalten der Fluorwasserstoffsäure gegen die Säuren des Bors, Siliciums, Titans und Zinns.

Während die Chlorwasserstoffsäure keine bemerkenswerthe Reaction auf die Säuren des Bors, Siliciums, Zinns und Titans zeigt, ist im Gegentheil die Reaction der Fluorwasserstoffsäure eine sehr kräftige und von einer bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet, die bezüglich der Grösse an die Wärme bei der Neutralisation des Natrons durch Säuren erinnert.

Wird ein Molecül Borsäure in wässriger Lösung mit 6, 8 und 12 Mol. Flusssäure gemischt, so ist die Wärmeentwicklung nach den unten angegebenen Versuchen No. 454 — 456

n	$(B^2O^3Aq, nHFlAq)$
6	25632°
8	29400
12	29136.

Darnach tritt das Maximum ein, wenn die Flüssigkeit die Zusammensetzung $B_2Fl_6 . H_2Fl_2$ erhält, oder wenn die ganze Menge der Borsäure in Fluorborwasserstoffsäure von der gewöhnlich angenommenen Zusammensetzung umgewandelt ist. Die Wärmeentwicklung beträgt dann für 1 Mol. Borsäure 29400°. Ein Ueberschuss an Fluorwasserstoffsäure bringt keine fernere Wärmeentwicklung hervor.

Für die Reaction der Fluorwasserstoffsäure auf die anderen Säuren habe ich folgende Werthe gefunden (Versuch No. 457—461), denen ich den entsprechenden Werth für die Borsäure hinzugefügt habe.

$$(B^2O^3Aq, 8HFlAq) = 29400^\circ$$
$$(SiO^2Aq, 6HFlAq) = 32728$$
$$(TiO^4H^4, 6HFlAq) = 30900$$
$$(SnO^4H^4, 6HFlAq) = 20980.$$

Digitized by Google

Die Zahlen für die Zinnsäure und Titansäure bedürfen vielleicht einer Correction; denn während diejenigen der Borsäure und Kieselsäure durch Reaction von Fluorwasserstoffsäure auf die freien Säuren bestimmt worden sind, habe ich die ebengenannten aus der Reaction der Fluorwasserstoffsäure auf die chlorwasserstoffsauren Lösungen der Säuren bestimmt.

Unter der Annahme, dass die Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure die Bildung der Zinnfluorwasserstoffsäure nicht hemme, was nicht unwahrscheinlich ist, da der Versuch gezeigt hat, dass die Chlorwasserstoffsäure ohne Einwirkung auf die Flusskieselsäure ist, wird die Reaction der Fluorwasserstoffsäure auf die Zinnsäure durch die Summen der Reactionen jener Säure auf Zinnchloridlösung und der Chlorwasserstoffsäure auf Zinnsäure bestimmt. Nun haben wir

No. 460 $(Sn Cl^4 Aq, 6 H Fl Aq) = 17868^c$
No. 437 $(Sn O^4 H^4, 4 H Cl Aq) = 3088$

$(Sn O^4 H^4, 6 H Fl Aq) = 20956.$

Ich habe diese Zahl dadurch controlirt, dass ich Fluorwasserstoffsäure direkt auf Zinnsäure einwirken liess, wodurch ich 19328^c gefunden habe; aber diese Zahl kann nur als ein Minimum betrachtet werden, da die einmal ausgeschiedene Zinnsäure leicht in eine andere Modification übertritt. Die Wärmeentwicklung wird nämlich noch kleiner, wenn die Reaction der Fluorwasserstoffsäure erst einige Zeit nach der Fällung der Zinnsäure stattfindet und die Zinnsäure stärker modificirt worden ist.

Für das Titan findet man in ähnlicher Weise:

No. 461 $(Ti Cl^4 Aq, 6 H Fl Aq) = 23604^c$
No. 450 $(Ti O^4 H^4, 4 H Cl Aq) = 7296$

$(Ti O^4 H^4, 6 H Fl Aq) = 30900^c.$

Das chlorwasserstoffsaure Platinchlorid zeigt aber ein ganz abweichendes Verhalten, denn es wird von der Fluorwasserstoffsäure in wässriger Lösung durchaus nicht afficirt; das Platin trennt sich demnach auch in dieser Beziehung vom Bor, Silicium, Titan und Zinn.

Digitized by Google

2. Neutralisationsphänomene der Flusskieselsäure.

Von den hierher gehörigen Säuren habe ich die Flusskieselsäure eingehender untersucht. Eine wässrige Lösung der Säure wurde zu diesem Zwecke mit Natron in verschiedenen Verhältnissen zusammengebracht und zwar wurden auf 1 Molecül Natronhydrat 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{6}$ und $\frac{1}{12}$ Molecül Flusskieselsäure angewendet. Die Resultate (Versuch No. 462—466) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

n	$(Na\,OH\,Aq, n\,Si\,Fl^6\,H^2\,Aq)$
1	13256^c
$\frac{1}{2}$	13312
$\frac{1}{3}$	11688
$\frac{1}{6}$	10240
$\frac{1}{12}$	5968

Die verwendeten Lösungen waren soweit verdünnt, dass die Mischung 400 Molecüle Wasser auf jedes Molecül Natronhydrat enthielt; dessenungeachtet bildet sich in den drei ersten Fällen doch ein Niederschlag von flusskieselsaurem Natron; die latente Wärme des sich ausscheidenden Salzes ist aber ohne Einfluss auf die oben gegebenen Zahlen; denn das Auskrystallisiren des Salzes beginnt erst ein paar Minuten nach beendeter Mischung, so dass die Temperatur der Flüssigkeit nach beendeter Reaction abgelesen werden kann, noch bevor sich etwas Salz ausscheidet. Nachdem die Temperatur etwa 1$\frac{1}{2}$ Minuten constant geblieben ist, beginnt das Steigen derselben durch die latente Wärme des sich ausscheidenden Salzes.

Die angegebenen Zahlen entsprechen nun ganz dem eigenthümlichen Verhalten der Flusskieselsäure gegen das Natron. Bekanntlich neutralisirt 1 Molecül Flusskieselsäure 2 Molecüle Natronhydrat; die Neutralisationswärme ist demnach

$$(2\,Na\,OH\,Aq, Si\,Fl^6\,H^2\,Aq) = 26624^c$$

und kommt derjenigen der übrigen Wasserstoffsäuren (für Chlorwasserstoffsäure 27480^c) sehr nahe.

Digitized by Google

Ein Ueberschuss an Säure bringt keine erhöhte Wärmeentwicklung hervor; im Gegentheil zeigt sich eine kleine Absorption, ganz analog; wie ich dies ich bei den meisten übrigen Säuren beobachtet habe.

Wenn aber die Menge der Säure geringer ist als $\frac{1}{2}$ Molecül auf 1 Molecül Natronhydrat, so wird die Reaction complicirter. Erst bildet sich ein der Säuremenge entsprechendes Quantum von flusskieselsaurem Natron; dann aber beginnt die Reaction des überschüssigen Natrons auf das gebildete Salz; es entstehen Fluornatrium und, je nach der Menge des Natrons, entweder Kieselsäure oder kieselsaures Natron. Beobachtet man den Process im Calorimeter, so bemerkt man, dass das Thermometer erst die Temperatur, welche der durch die Neutralisation entstehenden Wärmemenge entspricht, angiebt, nach einigen Augenblicken aber wieder anfängt zu steigen und ein zweites Maximum durch die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung des gebildeten Salzes durch überschüssiges Natron erreicht.

Diese doppelte Wirkung lässt sich auch leicht direct beobachten. Setzt man etwas Lackmus zur Flusskieselsäure, so wird die Flüssigkeit durch Zusatz von Natron bald blau; nachdem sie einige Augenblicke gestanden hat, wird sie wieder roth; man kann sie dann wiederum durch Natron blau färben, doch wird sie stets nach Verlauf einiger Augenblicke wieder roth, bis endlich so viel Natron hinzugesetzt worden ist, dass die Zersetzung des Salzes vollständig geschehen ist.

Die Zusammensetzung der Flüssigkeit in den drei letzten Versuchen ist

$$
\begin{aligned}
\text{für } n &= \tfrac{1}{3} \ldots \tfrac{1}{4}\,Na_2\,Si\,Fl_6 + \tfrac{1}{2}\,Na\,Fl + \tfrac{1}{12}\,Si\,O_2 \\
n &= \tfrac{1}{6} \ldots \quad Na\,Fl + \tfrac{1}{6}\,Si\,O_2 \\
n &= \tfrac{1}{12} \ldots \quad \tfrac{1}{2}\,Na\,Fl + \tfrac{1}{12}\,(Si\,O_2 . 6\,Na\,O\,H).
\end{aligned}
$$

Im ersten Falle wird $\frac{1}{12}$ Molecül Flusskieselsäure zersetzt, der Rest ist aber als Natronsalz zugegen; im zweiten Falle ist die ganze Menge ($\frac{1}{6}$ Molecül) der Säure zersetzt, und im letzten Falle ebenfalls die ganze Menge ($\frac{1}{12}$ Molecül) der Säure, aber gleichzeitig wird kieselsaures Natron gebildet. Setzen wir nach Versuch

Digitized by Google

No. 463 $(Na\,OH\,Aq, \frac{1}{3} Si\,Fl^6 H^2\,Aq) = 13312^c = a$
No. 346—347 $(Na\,OH\,Aq, H\,Fl\,Aq) = 16172 = b$
No. 457—458 $(\frac{1}{3} Si\,O^2\,Aq, 3\,H\,Fl\,Aq) = 16364 = c$
No. 418—433 $(3\,Na\,OH\,Aq, \frac{1}{2} Si\,O^2\,Aq) = 2913 = d$,

wo der letzte Werth nach der S. 217 angegebenen Formel berechnet ist, so haben wir:

		Versuch	Differenz
für $n = \frac{1}{3} \ldots \frac{a}{2} + \frac{b}{2} - \frac{c}{6}$	$= 12015^c \ldots$	11688^c	+ 327
$n = \frac{1}{6} \ldots \quad b - \frac{c}{3}$	$= 10717 \ldots$	10240	+ 477
$n = \frac{1}{12} \ldots \frac{d}{6} + \frac{b}{2} - \frac{c}{6}$	$= 5845 \ldots$	5968	− 123.

Die Abweichungen betragen 2 bis 4 Procent, was freilich ziemlich bedeutend ist. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass einerseits die Zersetzung der Flusskieselsäure nicht ganz vollständig in der kurzen Zeit vor sich geht, in welcher die Flüssigkeiten im Calorimeter verweilen, und dass anderseits kleine Nebenwirkungen stattfinden. Der ganze Vorgang der Processe tritt aber aus diesen Zahlen sehr deutlich hervor.

---

3. Experimentelle Beilagen.

Die folgenden Tafeln enthalten das Detail der hierher gehörenden Versuche:

$(B^2 O^3\,Aq, m\,H\,Fl\,Aq)$

No.	m	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0			
454	6	17,6	17,922	16,550	17,582	534°	$\frac{1}{18}$	25632°
455	8	18,0	18,420	18,322	19,020	613	$\frac{1}{18}$	29400
		18,0	18,380	18,130	18,878	612		
456	12	17,6	17,945	16,700	17,770	607	$\frac{1}{18}$	29136

$(Si\,O^2\,Aq, 6\,H\,Fl\,Aq)$

No.	m	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
457	6	17,6	17,545	16,807	18,533	1356	$\frac{1}{24}$	32580
		17,6	17,575	16,820	18,555	1359		
458	6	19,2	19,220	18,500	20,735	1823	$\frac{1}{18}$	32876
		19,2	19,325	18,370	20,690	1830		

Digitized by Google

In diesen Versuchen enthielt der Behälter B die Fluorwasserstoffsäure; a ist $= 300$ Grm., $b = 600$ Grm., $p = 9{,}7$ Grm. und $q = 10^c$. Die Versuche Nr. 457 u. 458 sind zu verschiedenen Zeiten mit verschiedenen Flüssigkeiten angestellt.

$(SnCl^4Aq, mHFlAq)$

No.	m	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0			
459	4	18,0	19,040	18,690	19,870	925^c	$\frac{1}{16}$	14800^c
460	6	18,0	17,300	17,185	18,060	755	$\frac{1}{24}$	17868
		18,5	17,945	17,212	18,370	734		
			$(TiCl^4Aq, 6HFlAq)$					
461	6	18,5	18,248	18,545	19,195	735	$\frac{1}{32}$	23520
		16,2	16,828	15,925	17,290	846	$\frac{1}{28}$	23688
			$(NaOHAq, mSiFl^6H^2Aq)$					
462	1	15,5	15,950	14,810	17,185	1657	$\frac{1}{8}$	13256
463	$\frac{1}{2}$	15,7	15,612	15,550	17,400	1664	$\frac{1}{8}$	13312
464	$\frac{1}{3}$	15,9	15,635	15,773	17,300	1461	$\frac{1}{8}$	11688
465	$\frac{1}{6}$	15,9	15,640	15,985	17,210	1280	$\frac{1}{8}$	10240
466	$\frac{1}{12}$	15,8	15,637	16,070	16,665	746	$\frac{1}{8}$	5968

In allen diesen Versuchen ist $a = b = 450$ Grm., $p = 9{,}7$ Grm. und $q = 10^c$.

---

4. Allgemeine Resultate.

1) Die Reaction des Fluorwasserstoffs auf die Säuren des Bors, Siliciums, Zinns und Titans ist von bedeutender Wärmeentwicklung begleitet; ich habe gefunden:

$$(B^2O^3Aq, 8HFlAq) = 29400^c$$
$$(SiO^2Aq, 6HFlAq) = 32728$$
$$(TiO^4H^4, 6HFlAq) = 30900$$
$$(SnO^4H^4, 6HFlAq) = 20980.$$

Die Reaction tritt selbst bei Gegenwart freier Chlorwasserstoffsäure ein; dagegen ist die **Fluorwasserstoffsäure ganz ohne Wirkung auf das Platinchlorid**.

Digitized by Google

2) Die Fluorkieselsäure (als Typus der durch die eben besprochene Reaction entstehenden Säuren) besitzt einen festen Neutralisationspunkt, indem 1 Mol. $SiFl_6H_2$ 2 Mol. Natronhydrat neutralisirt, und die Neutralisationswärme 26624° beträgt, also sehr nahe derjenigen der Chlorwasserstoffsäure (27480) gleich ist, während die Fluorwasserstoffsäure eine Neutralisationswärme von 32544° besitzt. Ein Ueberschuss der Säure scheint die Wärmeentwicklung um ein geringes zu vermindern. Ist die Menge des Natrons grösser als 2 Molecüle auf 1 Molecül der Säure, so wird diese bekanntlich zersetzt, und lässt sich die steigende Zersetzung bei zunehmender Natronmenge durch die die Reaction begleitende Wärmeentwicklung verfolgen.

Digitized by Google

Die Säuren des Chlors, Broms und Jods.

Von den Säuren dieser Gruppe habe ich die unterchlorige Säure, Chlorsäure, Ueberchlorsäure, Bromsäure, Jodsäure und Ueberjodsäure untersucht. Die erstgenannten 5 Säuren zeigen dieselben Neutralisationsphänomene wie die Mehrzahl der schon besprochenen Säuren, und das allgemein angenommene Moleculargewicht dieser Säuren sättigt 1 Molecül Natronhydrat. Nur die Ueberjodsäure zeigt höchst eigenthümliche Neutralisationsphänomene, die ich unten näher besprechen werde.

I. Unterchlorige Säure.

Die unterchlorige Säure ist eine schwache Säure, denn sie wird von fast allen Säuren aus ihren Verbindungen mit den Basen ausgetrieben; es war demnach zu erwarten, dass die Neutralisationswärme derselben gering sei, und wird dies auch durch den Versuch bestätigt. In den folgenden Versuchen wurden Lösungen von Natronhydrat und unterchloriger Säure, die für jedes Molecül etwa 400 Molecül Wasser enthielten, im Calorimeter gemischt. Das Moleculargewicht der Lösungen war:

$$ClOHAq = 7523 \text{ Grm.},$$
$$NaOHAq = 7228 \quad ,,$$

In jedem Versuche wurde $\frac{1}{16}$ Molecül jeder Flüssigkeit benutzt; die Säure befand sich im oberen Behälter. Der calorime-

Digitized by Google

trische Werth des Gefässes betrug 8 Grm.; für jedes Molecül demnach 16.8 = 128 Grm. In der folgenden Tabelle bezeichnen T, t_a, t_b und t_c wie vorher die Temperatur der Luft, der beiden Flüssigkeiten und der gemischten Flüssigkeiten.

(Na OH Aq, Cl OH Aq)

No.	467	468
T	17,5	17,5
t_a	17,525	17,505
t_b	16,805	16,965
t_c	17,845	17,915

Der calorimetrische Werth der Säure beträgt 7470^c pro Molecül, derjenige des Natronhydrats 7166, und das Resultat wird dann:

$$R = (t_c - t_a)\,7470 + (t_c - t_b)\,(7166 + 128).$$

Man findet beziehungsweise 9970 und 9982^c, und der Mittelwerth

$$(\text{Na OH Aq}, \text{Cl OH Aq}) = 9976^c$$

stellt demnach die Neutralisationswärme der unterchlorigen Säure dar. Sie ist bedeutend geringer als diejenige der meisten Säuren und nähert sich am meisten derjenigen der Borsäure.

Da die unterchlorige Säure keine wahre Neutralisation mit den Basen hervorbringt und keine Salze von constanter Zusammensetzung bildet, war es nothwendig zu untersuchen, wie diese Säure sich gegen wechselnde Quantitäten der Basis verhalte, und ich bestimmte deshalb die Wärmetönung bei der Reaction von 1 Mol. Cl OH auf $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Mol. Na OH. Der untere Behälter enthielt in allen Versuchen $\frac{1}{36}$ Mol. unterchloriger Säure gelöst in 400 Grm. Wasser; der obere Behälter dagegen bezugsweise $\frac{1}{72}$, $\frac{1}{36}$ und $\frac{1}{18}$ Mol. Natronhydrat gelöst in 300 Grm. Wasser; man hat $s = \frac{1}{36}$, $a = 300$, $b = 400$, $p = 9{,}7$ und $q = 12$ in die gewöhnliche Berechnungsformel zu setzen.

Digitized by Google

(a Na OH Aq, Cl OH Aq)

No.	a	T	t_a	t_b	t_c	r	R
		0	0	0	0		
469	½	17,5	17,575	17,358	17,632	140c	5047c
470	1	17,5	17,540	17,315	.17,780	273	9835
471	2	17,5	17,420	17,300	17,720	273	9835

Aus diesen Zahlen geht deutlich hervor, dass die Reaction zwischen Natronhydrat und unterchloriger Säure der Natronmenge proportional verläuft, bis diese 1 Molecül auf 1 Molecül Cl OH beträgt, und dass sie dann beendet ist. Die geringe Abweichung der Neutralisationswärme nach dem Versuch No. 470 von dem oben gefundenen Werthe rührt von dem starken Verdünnungsgrade der Flüssigkeiten in den letzten Versuchen her, wodurch eine Unsicherheit eintritt, die für 0,005° etwa 120c beträgt. Man kann aber entschieden aus der besprochenen Untersuchung den Schluss ziehen, dass das Molecül der unterchlorigen Säure, Cl OH, einbasisch ist, einen festen Neutralisationspunkt besitzt und mit Natronhydrat eine Wärmetönung von etwa 9976c giebt.

II.

Chlorsäure, Bromsäure und Jodsäure.

In dem später folgenden Abschnitte über die Neutralisationswärme der Alkalien und der alkalischen Erden werde ich meine Versuche zur Bestimmung der Neutralisationswärme der Chlorsäure mittheilen. Einerseits wurde chlorsaures Baryt durch Schwefelsäure in wässriger Lösung zersetzt, andererseits chlorsaures Baryt durch schwefelsaures Natron. Für die erste Reaction fand ich

$$(Ba\,Cl^2O^6\,Aq, SO^4H^2\,Aq) = 8840^c.$$

Dieser Werth stellt nun den Unterschied zwischen der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und derjenigen der Chlorsäure dar, nämlich

$$8840 = (Ba\,O^2H^2\,Aq, SO^4H^2\,Aq) - (Ba\,O^2H^2\,Aq, 2\,Cl\,O^3H\,Aq).$$

Digitized by Google

Für die Schwefelsäure habe ich den Werth 36896° gefunden, und wird dann

$$(Ba^2 O^2 H^2 Aq, 2 Cl O^3 H Aq = 28056°.$$

Die Wärmetönung bei der doppelten Zersetzung des chlorsauren Baryts und des schwefelsauren Natrons beträgt nach meiner Untersuchung 4980°. Dieser Werth stellt die Differenz zwischen der Neutralisationswärme der gebildeten Salze und der ursprünglichen dar, und aus den drei bekannten Gliedern wird alsdann der gesuchte Werth berechnet; nämlich

$$4980 = 2 (Na OH Aq, Cl O^3 H Aq) + 36896 - 31378 - 28056°,$$

woraus die Neutralisationswärme des chlorsauren Natrons

$$(Na OH Aq, Cl O^3 H Aq) = 13759°$$

gefunden wird.

Die Neutralisationswärme der Chlorsäure ist demnach derjenigen der Salpetersäure und der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure fast gleich.

Die Neutralisationswärme der Bromsäure und der Jodsäure habe ich direkt gemessen. Die erstere verhält sich der Chlorsäure und den anderen einbasischen Säuren in chemischer Beziehung so völlig analog, dass es nicht nothwendig war, andere Reactionen zwischen der Säure und dem Natronhydrat als diejenigen mit äquivalenten Mengen zu untersuchen. Die Jodsäure zeigt dagegen ein so eigenthümliches Verhalten den Basen gegenüber, besonders durch die Neigung saure Salze zu bilden, dass es nothwendig wurde, auch andere Reactionen, als diejenige zwischen äquivalenten Mengen von Säure und Basis, zu untersuchen. Deshalb wurde einerseits die Reaction der Säure, andererseits diejenige der Basis auf das neutrale Salz untersucht.

Die Concentration der Flüssigkeiten war $HJO_3 + 400 H_2O$, $HBrO_3 + 400 H_2O$, $KOH + 400 H_2O$ und $KJO_3 + 800 H_2O$. In den Versuchen No. 472—474 wurde $\frac{1}{16}$ Molecül Kalihydrat mit $\frac{1}{16}$ Molecül der Säure gemischt; in den Versuchen No. 475 und 476 dagegen $\frac{1}{32}$ Mol. KJO_3 mit beziehungsweise $\frac{1}{16}$ Mol. JO_3H und $\frac{1}{16}$ Mol. KOH. In allen Versuchen ist $a = b = 450$, $p = 8$, $q = -8$.

Digitized by Google

(KOHAq, $HBrO^3$Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	0	0	0	0			
472	18,3	18,045	18,130	19,047	864°	$\frac{1}{16}$	13824°
473	18,3	18,070	18,200	19,090	859		13744
			(KOHAq, HJO^3Aq)				
474	18,2	18,333	17,975	19,112	863	$\frac{1}{16}$	13808
			(KJO^3Aq, HJO^3Aq)				
475	18,4	18,120	19,090	18,625	6	$\frac{1}{32}$	192
			(KJO^3Aq, KOHAq)				
476	18,4	17,920	18,825	18,405	19	$\frac{1}{32}$	608

Aus dieser Tabelle geht nun zunächst hervor, dass die Neutralisationswärme der Bromsäure und der Jodsäure denselben Werth wie diejenige der Chlorsäure hat, nämlich

(NaOHAq, ClO^3HAq) = 13759°
(KOHAq, BrO^3HAq) = 13784
(KOHAq, JO^3HAq) = 13808.

Die beiden letzten Werthe beziehen sich freilich auf Kalihydrat, ersterer dagegen auf Natronhydrat; wie wir aber später sehen werden, besitzen diese beiden Basen gleich grosse Neutralisationswärme.

Ferner zeigen die Versuche No. 475—476, dass das Molecül JO_3H einbasisch ist, denn bei der Reaction von Jodsäure oder von Natronhydrat auf das normale Salz KJO_3 tritt keine bemerkenswerthe Wärmetönung auf. Dadurch ist nun gewiss nicht ausgeschlossen, dass das Molecül der Jodsäure $J_2O_6H_2$ sein könnte, und dass dieselbe als zweibasische Säure aufzufassen ist. Ich werde später diese Frage eingehend behandeln.

Digitized by Google

III.
Ueberchlorsäure und Ueberjodsäure.

Die Ueberchlorsäure und die Ueberjodsäure weichen noch mehr von einander ab als die Chlorsäure und die Jodsäure; die Neutralisationswärme der beiden letzten Säuren ist dieselbe, und der Unterschied zwischen denselben besteht wesentlich nur in der Neigung der Jodsäure zur Bildung saurer Salze, welche bei der Chlorsäure nicht beobachtet wird. Dagegen trennen die Ueberchlorsäure und die Ueberjodsäure sich fast vollständig von einander; die einzige Uebereinstimmung zwischen ihnen ist die Bildung der schwerlöslichen Salze $KClO_4$ und KJO_4, von welcher ersteres aber als ein normales Salz, letzteres dagegen als ein Anhydrid eines sauren Salzes anzusehen ist, denn das Molecül H_5JO_6 ist zweibasisch, wie wir bald sehen werden.

1. Ueberchlorsäure.

Vorläufige Versuche zeigten, dass die Ueberchlorsäure einen festen Neutralisationspunkt besitzt und dass das Molecül ClO_4H einbasisch ist. Die Neutralisationsphänomene sind demnach ganz einfacher Art, und es war nur nothwendig, die Wärmetönung für gleiche Molecüle Säure und Basis zu messen.

Die Concentration der Flüssigkeiten war $NaOH + 200H_2O$ und $ClO_4H + 200H_2O$; in jedem Versuche wurde $\frac{1}{8}$ Molecül Säure und Basis verwandt; demnach ist $a = b = 450$ zu setzen; ferner st $p = 8$ und $q = 0$.

$(NaOHAq, ClO^4HAq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	s	R
477	18,7°	19,195°	17,700°	20,380°	$\frac{1}{8}$	14085c
		19,032	17,626	20,260		14071

Für die Neutralisationswärme der Ueberchlorsäure erhalten wir somit den Werth

$$(NaOHAq, ClO^4HAq) = 14080^c,$$

welcher denjenigen für die Chlor-, Brom- und Jodsäure um etwa 300° übersteigt.

2. Ueberjodsäure.

(Aus den Berichten der Deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin 1873, S. 2.)

Von der normalen Basicität der Ueberjodsäure hatte man bisher keine Kenntniss gehabt; es war mir deshalb daran gelegen, als meine Untersuchungen über die Bildung der Sauerstoffsäuren bis zur Ueberjodsäure vorgeschritten waren, auch die Neutralisationsphänomene dieser Säure zu untersuchen.

Bekanntlich ist die empirische Formel der Ueberjodsäure JO_6H_5; der Wasserstoff lässt sich nicht durch Erwärmung ohne Zersetzung der Säure als Wasser entfernen, und man kennt vorläufig kein anderes Hydrat dieser Säure als das genannte. Dagegen lässt sich der Wasserstoff ganz oder theilweise durch Metall ersetzen, und wenn ein Theil desselben durch Metall ersetzt worden ist, lässt sich oft der Rest des Wasserstoffs oder ein Theil desselben als Wasser bei höherer Temperatur entfernen. Es existiren demnach Salze von der Formel JO_6Ag_5 und JO_4Ag, ferner $J_2O_{12}Ag_4H_6$ und $J_2O_9Ag_4$ u. s. w. (Rammelsberg, Pogg. Annal. 134, 368 und 499).

Da die Resultate meiner Untersuchungen über die Neutralisationsphänomene der Säuren mit den herrschenden Ansichten über die Constitution derselben im Einklang sind, so war es auch zu erwarten, dass eine Untersuchung über die fragliche Säure zu einem bestimmten Resultate bezüglich ihrer Basicität führen würde, und es hat sich in der That gezeigt, dass mit Hülfe der dynamischen Analyse die Frage zu beantworten ist.

Die Untersuchung wurde in ähnlicher Weise wie diejenigen über die anderen Säuren durchgeführt. Eine verdünnte wässrige Lösung der Säure wurde mit einer ebenfalls verdünnten Lösung von Kalihydrat in verschiedenen Verhältnissen gemischt und die Wärmeentwicklung bestimmt. Wie sich bald zeigte, trat ein Maximum der Wärmeentwicklung ein, wenn 2 Molecüle Kalihydrat auf 1 Molecül der Säure reagirten, und das Verhältniss der Säure zur Basis wurde deshalb folgendermassen in den sechs

Digitized by Google

Neutralisationsversuchen gewählt, nämlich auf 1 Molecül der Säure (JO_6H_5) wurden 5, 3, $\frac{5}{2}$, 2, $\frac{3}{2}$ und 1 Molecül Kalihydrat angewandt.

In der folgenden Tabelle ist das Detail der Versuche zusammengestellt. Der obere Behälter enthält die Säure mit der Wassermenge a; der untere Behälter das Kalihydrat mit der Wassermenge b. Die Formel für die Berechnung der Versuche ist wie gewöhnlich

$$R = \frac{r}{s} = \frac{1}{s}\left[a(t_c - t_a) + (b + p)(t_c - t_b) + q\frac{a}{450}\right],$$

indem hier $p = 8$ Grm. und $q = -8^\circ$ zu setzen ist.

(n KOHAq, JO^6H^5Aq)

No.	n	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
				°	°	°	°			
478	5	300	600	18,6	18,220	17,930	18,620	534°	$\frac{1}{60}$	32040°
479	3	400	600	18,6	17,730	17,760	18,575	826	$\frac{1}{36}$	29736
480	$\frac{5}{2}$	300	600	18,6	18,365	18,085	19,220	941	$\frac{1}{30}$	28230
481	2	300	600	18,6	18,152	18,230	19,430	1108	$\frac{1}{24}$	26592
482	$\frac{3}{2}$	360	540	18,6	18,325	18,115	19,115	826	$\frac{1}{20}$	16520
483	1	400	400	18,2	18,120	18,630	18,740	286	$\frac{1}{18}$	5148

In dem letzten Versuche, wo eine gleich grosse Anzahl von Säure- und Alkalimolecülen auf einander reagiren, bildet sich eine stark sauer reagirende Flüssigkeit, die einige Augenblicke nach eingetretener

Digitized by Google

Mischung zu krystallisiren beginnt, obgleich die Flüssigkeit 800 Mol. Wasser auf jedes Molecül des gebildeten Salzes enthält. In dem vorletzten Versuche, wo zwei Molecüle Säure auf drei Molecüle Alkali reagiren, wird die Flüssigkeit neutral, aber auch aus dieser Flüssigkeit fängt nach einiger Zeit ein Salz an auszukrystallisiren. In den übrigen 4 Versuchen, wo 2, $\frac{5}{2}$, 3 und 5 Mol. Alkali auf 1 Mol. der Säure reagiren, sind die Flüssigkeiten alle alkalisch.

Die erhaltenen Zahlenwerthe, für 1 Molecül der Säure oder JO_6H_5 berechnet, sind folgende:

n	$(JO^6H^5Aq, nKOHAq)$
1	5150^c
$\frac{3}{2}$	16520
2	26590
$\frac{5}{2}$	28230
3	29740
5	32040

Werden die Resultate dagegen auf 1 Molecül Kalihydrat bezogen, dann erhalten wir folgende Werthe:

m	$(mJO^6H^5Aq, KOHAq)$
$\frac{1}{5}$	6410^c
$\frac{1}{3}$	9910
$\frac{2}{5}$	11290
$\frac{1}{2}$	13300
$\frac{2}{3}$	11010
1	5150

Aus der ersten Tabelle sieht man, dass wenn 1 Molecül Ueberjodsäure mit Kalilösung versetzt wird, die Wärmeentwicklung rasch steigt, bis die Alkalimenge 2 Molecüle beträgt; von da an ist die Steigerung aber gering. Es entwickelt nämlich:

Digitized by Google

das	1. Molecül	Kalihydrat . . .	5150°
„	2. „	„ . . .	21440
„	3. „	„ . . .	3150
„	4. u. 5. Mol.	„ . . .	2300

Die zwei ersten Molecüle Alkali entwickeln zusammen 26590° oder pro Molecül Alkali 13295°. Da nun die Wärmeentwicklung der Neutralisation für die meisten Säuren zwischen 13150° und 13750° liegt, so fällt die für die Ueberjodsäure gefundene Zahl 13295° oder abgerundet 13300° zwischen diese Grenzen und bietet demnach nichts anomales dar. Dass die Wärmeentwicklung sich über die 2 Molecüle Alkali hinaus fortsetzt, entspricht dem, was ich für eine grössere Anzahl von Säuren bereits nachgewiesen habe. Dieselbe Erscheinung zeigt sich bei der Phosphorsäure, Arsensäure, schwefligen Säure, Kohlensäure u. s. w., welche Säuren alle, nachdem sie mit der zur Bildung der normalen Salze nöthigen Alkalimenge versetzt sind, doch mit einem ferneren Zusatze von Alkali eine geringe Wärmeentwicklung aufweisen.

Die zweite Tabelle zeigt noch deutlicher, dass das eigentliche Neutralisationsphänomen als beendet zu betrachten ist, wenn auf 1 Molecül der Säure 2 Molecüle Alkali reagiren. Dieselbe giebt nämlich die Wärmeentwicklung, welche 1 Molecül Kalihydrat entspricht, wenn es mit wachsender Säuremenge behandelt wird. Anfangs steigt die Wärmeentwicklung fast proportional der Säuremenge, bis diese ½ Molecül erreicht hat, und ist dann 13300°. Tritt nun noch eine grössere Säuremenge hinzu, dann fällt die Wärmeentwicklung sehr bedeutend, so dass es keinem Zweifel unterworfen sein kann, dass die Grenze der normalen Neutralisation erreicht ist, wenn ½ Molecül der Säure für jedes Molecül Alkali zugegen ist.

Die Fig. 1 auf der Tafel V giebt eine graphische Darstellung des Verlaufs der Wärmeentwicklung für die Reaction ($m\,JO^6H^5Aq$, $KOHAq$). Die Zahlen der Verticallinie bezeichnen Tausende von Wärmeeinheiten; die Zahlen der Horizontallinie geben die Anzahl Säuremolecüle, welche auf 1 Molecül Kalihydrat reagiren, und die diesen entsprechenden Verticallinien oder Ordinaten sind die fraglichen Wärmeentwicklungen. Die Figur zeigt, dass die Neutralisation regelmässig verläuft, bis die Säuremenge

Digitized by Google

½ Molecül beträgt, von da an bildet sich aber durch eine Vermehrung der Säuremenge saures Salz und zwar unter einer sehr bedeutenden Wärmeabsorption. Nach meinen Untersuchungen beträgt die Wärmeabsorption bei der Bildung des sauren Salzes für die Schwefelsäure 935°, für die Selensäure 290°, für die Fluorwasserstoffsäure und die Oxalsäure 432°, während sie für die Ueberjodsäure 8150° beträgt. Es deutet dieses Verhalten ganz bestimmt auf die Existenz des sauren überjodsauren Kalis in der wässrigen Lösung, wenn die Säuremenge über ½ Molecül auf 1 Molecül Kalihydrat beträgt.

Die Fig. 2 der Tafel V giebt eine graphische Darstellung der Reaction $(JO^6H^5Aq, nKOHAq)$; auch aus dieser geht deutlich die Bildung des sauren Salzes hervor. Die Zahlen der horizontalen Linie bezeichnen die Anzahl der Molecüle Kalihydrat, welche auf 1 Molecül der Ueberjodsäure (JO_6H_5) reagiren; die Verticallinien dagegen die entsprechende Wärmeentwicklung. Die direkte Bildung des sauren Salzes geschieht unter sehr geringer Wärmeentwicklung, es ist

$$(KOHAq, JO^6H^5Aq) = 5150^\circ.$$

Sobald aber die Kalimenge 1 Molecül überschreitet, steigt die Wärmeentwicklung sehr bedeutend und fast proportional der Vermehrung der Kalimenge, bis diese 2 Molecüle beträgt; dann aber wird die Wärmeentwicklung für die steigende Kalimenge nur gering.

Die letzte Figur bietet aber gleichzeitig eine andere sehr interessante Erscheinung. Versucht man die markirten Punkte der gebrochenen Linie durch eine regelmässige Curve zu verbinden, dann wird diese von 0 bis $\frac{3}{2}$ convex gegen die Horizontalaxe, von $\frac{3}{2}$ bis 5 und weiterhin concav gegen dieselbe, indem die Curve für den Werth $\frac{3}{2}$ einen Inflexionspunkt hat. Nun ändert sich aber gerade bei diesem Verhältniss der Säure zur Basis (2 Mol. Säure auf 3 Mol. Kalihydrat) die Reaction der Flüssigkeit; sie ist für diesen Punkt neutral, dagegen sauer für den convexen Theil der Curve und alkalisch für die dem concaven Theil entsprechenden Mischungsverhältnisse. Sollte vielleicht diese Uebereinstimmung in der Aenderung der

Digitized by Google

Convexität der Curve und der Reaction der entsprechenden Flüssigkeiten mehr als zufällig sein?

Will man aus dem oben Entwickelten Etwas über die Constitution der Ueberjodsäure ableiten, so muss man sich erinnern, dass das gewöhnlich angenommene Molecül der Säure sich als zweibasisch durch die vorliegende Untersuchung erwiesen hat. Von den 5 Wasserstoffatomen des Molecüls sind demnach nur 2 als normal basische Wasserstoffatome zu betrachten, und die rationelle Formel wäre demnach

$$JO_4H_3 . O_2H_2.$$

Mit dieser Formel stimmt nun auch die Zusammensetzung einer grossen Anzahl von Salzen, nämlich derjenigen, welche Herr Rammelsberg als Halb-Perjodate bezeichnet. Da aber die drei restirenden Wasserstoffatome in vielen Salzen sich leicht durch Erwärmung als Wasser entfernen lassen, so leuchtet ein, dass sie und die entsprechenden Sauerstoffatome nur schwach an die übrigen Bestandtheile des Molecüls gebunden sind.

Somit dürfte es sich empfehlen, die genannte Formel zu verdoppeln, und ihr die folgende Form zu geben:

$$H_4J_2O_9 . 3H_2O,$$

wie dies auch schon von Herrn Rammelsberg geschehen ist.

Die dieser Formel entsprechenden Salze, in welchen die 4 Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind, müssen demnach als normale überjodsaure Salze betrachtet werden.

Die normalen überjodsauren Salze krystallisiren gewöhnlich mit 3, 6 oder 9 Molecülen Wasser; nur das Baryumsalz hat Herr Rammelsberg direkt wasserfrei erhalten; aber die Salze mit Kalium, Natrium, Silber, Lithium verlieren ihre ganze Wassermenge durch Erwärmung und entsprechen dann der Formel $R_4J_2O_9$.

Die basischen überjodsauren Salze entstehen demnach durch Substitution mit Oxyden oder Hydraten anstatt der drei Wassermolecüle oder eines Theiles derselben. Es lässt sich das Verhalten der Ueberjodsäure den Basen gegenüber durch folgendes Schema versinnlichen:

Digitized by Google

$$
\begin{array}{rl}
JO & \diagdown \\
 & \quad OH \\
H_2O=O & \diagup\ | \\
 & \diagdown\ OH \\
H_2O=O & \\
 & \quad OH \\
H_2O=O & \diagup\ | \\
 & \diagdown\ OH \\
JO & \diagup
\end{array}
$$

Hier ist der Sauerstoff als tetravalent betrachtet, was wohl nothwendig ist, wenn man überhaupt die Bindung von Wassermolecülen erklären soll. Die vier Wasserstoffatome der rechten Seite sind die normal basischen; werdèn sie bei der Neutralisation durch Kalium ersetzt, so ist die Wärmeentwicklung auch die normale, nämlich 4 . 13300°. Wenn aber eine grössere Alkalimenge auf die Säure reagirt, dann wird auch ein Theil des Wassers durch Alkali ersetzt, aber die Wärmeentwicklung ist dann nur gering, und beträgt für alle drei Wassermolecüle zusammen nur 10900°. Von diesen drei Wassermolecülen scheint das eine stärker als die beiden übrigen gebunden zu sein. Aus dem Silbersalze $Ag_4J_2O_9 . 3H_2O$ scheiden sich nach Rammelsberg schon weit unter 100° die zwei Wassermolecüle aus, während das dritte erst bei 200° fortgeht. Es stimmt dieses auch mit der Wärmeentwicklung der Neutralisation überein, die für das erste Wassermolecül 6300°, für die beiden letzten zusammen nur 4600° beträgt.[1])

Die basischen Salze der Alkalien scheinen nicht im festen Zustande zu existiren, oder wenigstens schwierig darstellbar zu sein; nur für Lithium ist ein solches Salz mit Sicherheit nachgewiesen. Die Ursache ist wahrscheinlich die lose Bindung der an der Stelle der Wassermolecüle eintretenden Basen und die gleichzeitig starke Affinität der Alkalien zum Wasser, wodurch bei

[1]) Die eigenthümliche Neutralisationsphänomene der Ueberjodsäure lassen sich selbstverständlich durch verschiedene Formeln versinnlichen. Die Formel

$$
J \left\{ \begin{array}{l} OOH \\ OOH \\ OH \\ OH \\ H \end{array} \right.
$$

würde ebenfalls die Verschiedenheit der Wasserstoffatome erscheinen lassen.

Digitized by Google

der Concentration der Lösungen eine Zersetzung eintritt. Die in Wasser unlöslichen Basen, wie auch die schwerer löslichen Basen der alkalischen Erden bilden dagegen basische Salze. In einer grösseren Anzahl derselben sind sämmtliche drei Wassermolecüle durch ein Oxyd ersetzt, z. B. $Ag_4J_2O_9 . 3Ag_2O$ und $Ba_2J_2O_9 . 3BaO$. Sie sind alle bis auf das Kupfersalz wasserfrei, was mit der angenommenen Constitution der Säure übereinstimmt; das Kupfersalz aber enthält 5 Molecüle Wasser, und scheint demnach in diesem Salze das Hydrat der Basis an die Stelle des Oxydes getreten zu sein.

Die Ueberjodsäure bildet aber auch saure Salze. Lassen wir die drei Salze, deren Formel $\overset{II}{R}_5J_6O_{26}$ und $\overset{II}{R}_7J_8O_{35}$ ist, unbeachtet, weil man sie wahrscheinlich mit Rammelsberg als gemischte Salze ansehen muss, dann haben wir nur die eine Reihe den Formeln $\overset{I}{R}JO_4$ und $\overset{II}{R}J_2O_8$ entsprechend. Mit Ausnahme des Magnesium- und Strontiumsalzes sind sie alle wasserfrei, und die Salze der ersten Formel denjenigen der Ueberchlorsäure isomorph.

Bezüglich des Magnesiumsalzes findet sich (Pogg. Annal. 134, 499) nur eine kurze Notiz, aus welcher sich Nichts über die Rolle des Wassers ableiten lässt. Dagegen führt Hr. Rammelsberg an, dass das Strontiumsalz, dessen Formel $SrJ_2O_8 + 6H_2O$ ist, schon in trockener Luft die 4 Molecüle Wasser abgiebt, und die Zusammensetzung des Salzes ist dann $SrJ_2O_8 + 2H_2O$. Die übrigen Salze sind aber wasserfrei, und ich bin der Meinung, dass man diesen Salzen eine von den normalen und basischen überjodsauren Salzen abweichende Constitution beilegen muss.

Erstens sind die wasserfreien Salze den überchlorsauren Salzen isomorph, und die Constitution jener ist wahrscheinlich dieser analog, und da ferner das überchlorsaure Kali dem übermangansaurem Salze isomorph ist, so muss man wohl für diese sämmtlichen Salzen die Formel

$$\overset{II}{R}J_2O_8$$

als die wahrscheinlichste wählen.

Ferner zeigt sich bei der Bildung des sauren Salzes ein abnormes Wärmephänomen. Wird das Doppelmolecül der Ueberjodsäure mit 2 Molecülen Kalihydrat versetzt, so beträgt die Wärme-

Digitized by Google

entwicklung nur 10300°, während die normale Wärmeentwicklung etwa 27000° betragen würde. Die nächsten 2 Molecüle Kalihydrat, welche das Salz in das normale Salz verwandeln, geben dagegen 42880°, welcher Werth sich ebenfalls weit von der normalen Wärmeentwicklung entfernt, aber in entgegengesetzter Richtung. Dagegen geben sämmtliche 4 Molecüle Kalihydrat, wenn sie gleichzeitig auf das Doppelmolecül der Ueberjodsäure reagiren und diese in das normale Salz umändern, 53180°, welche Grösse der normalen Wärmeentwicklung für 4 Molecüle Kalihydrat oder 54000° ganz entspricht.

Ich glaube, dass man daraus wohl den Schluss ziehen darf, dass die Gegenwart von nur 2 Molecülen Alkali eine Spaltung des Doppelmolecüls der Ueberjodsäure bewirkt, wodurch theils die drei Wassermolecüle heraustreten, theils aus den zwei restirenden Hydroxylpartikeln sich 1 Molecül Wasser bildet und sich ebenfalls von der Säure trennt, und dass diese Zersetzung des Molecüls durch die bei der Neutralisation fehlenden 16000 Wärmeeinheiten angedeutet wird.

Die Resultate dieser Untersuchung bezüglich der Basicität und Constitution der Ueberjodsäure und ihrer Salze lassen sich demnach mit den von Hrn. Rammelsberg gewonnenen Resultaten bezüglich der Zusammensetzung der Salze in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1) Die Neutralisationsphänomene der Ueberjodsäure deuten auf eine Constitution des Molecüls derselben, welche durch die Formel

$$H_4J_2O_9 \cdot 3H_2O$$

ausgedrückt werden kann; die Säure ist alsdann 4-basisch und 10-atomig.

2) Die normalen Salze entsprechen den Formeln:

$$\overset{I}{R}_4J_2O_9 \cdot 3H_2O \text{ und } \overset{II}{R}_2J_2O_9 \cdot 3H_2O.$$

Die Bestandtheile der drei Wassermolecüle sind in diesen Salzen nur lose gebunden und lassen sich vollständig oder theilweise durch Erwärmung entfernen.

3) Die Neutralisationswärme beträgt für das normale Kalisalz 4 × 13300° oder für jedes Molecül Kalihydrat ist sie gleich der für andere Säuren normalen Wärme.

Digitized by Google

4) Es existiren drei Reihen von basischen Salzen, mit den folgenden normalen Formeln:

einbasisch	$\overset{II}{R}_3 J_2 O_{10} . 2 H_2 O$	z. B.	$Pb_3 J_2 O_{10} . 2 H_2 O$
zweibasisch	$\overset{II}{R}_4 J_2 O_{11} . H_2 O$	„ „	$Zn_4 J_2 O_{11} . H_2 O$
dreibasisch	$\overset{II}{R}_5 J_2 O_{12}$	„ „	$Ba_5 J_2 O_{12}$
	$\overset{I}{R}_{10} J_2 O_{12}$	„ „	$Ag_{10} J_2 O_{12}$.

Basische Salze der Alkalien Kali und Natron scheinen nicht im festen Zustande zu existiren, oder jedenfalls leicht von Wasser zersetzt zu werden. Bei der Reaction von Kalihydrat auf normales in Wasser gelöstes Kalisalz ist die Wärmeentwicklung nur gering; für 6 Molecüle Kalihydrat beträgt sie nur 10900°.

5) Durch Reaction der Säure auf die normalen Salze oder auf eine für die Bildung von normalen Salzen nicht hinreichende Quantität der Basis tritt eine Zersetzung des Säuremolecüls ein, indem sich 4 Molecüle Wasser bilden, wodurch ein saures Salz von der Formel

$$\overset{II}{R}_2 J_2 O_8$$

entsteht. Diese Zersetzung des Molecüls ist von einer bedeutenden Wärmeabsorption begleitet (etwa 16000°), so dass die zur Bildung des sauren Kalisalzes nöthigen 2 Molecüle Kalihydrat nur 10300° entwickeln, während die normale Wärmemenge etwa 27000° betragen würde.

Digitized by Google

Chromsäure, Kohlensäure und Schwefelwasserstoffsäure.

(Aus Pogg. Annalen 1870, Bd. 140, Seite 513—530.)

Dass diese drei Säuren in eine Gruppe zusammengestellt sind, ist einfach deshalb geschehen, weil sie sich keiner der anderen Gruppen von anorganischen Säuren, welche ich auf ihre Neutralisation untersucht habe, anschliessen. Die beiden letzten Säuren sind zugleich gasförmige Körper, die nur in geringem Grade in Wasser löslich sind und deshalb ein eigenthümliches Verfahren für die Untersuchung erfordern. Wie wir bald sehen werden, haben meine Untersuchungen für die Chromsäure und Kohlensäure keins von dem Verhalten der übrigen Säuren wesentlich abweichendes Resultat erwiesen; dagegen haben diejenige über die Schwefelwasserstoffsäure bestimmt dargelegt, dass die Schwefelwasserstoffsäure in wässriger Lösung eine einbasische Säure ist, was für die chemische Theorie, wie ich später zeigen werde, von grosser Bedeutung ist.

I. Chromsäure.

Das Bestreben der Chromsäure einerseits mit den Alkalien wasserfreie saure Salze, andererseits mit vielen Oxyden basische Salze zu bilden, liess ein eigenthümliches Verhalten dieser Säure erwarten, aber der Versuch hat ein den übrigen Säuren ganz analoges Verhalten festgestellt. Die Chromsäure war aus reinem bichromsauren Kali durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd

Digitized by Google

und Zersetzung des chromsauren Silberoxyds mittelst Chlorwasserstoffsäure dargestellt; die Lösung war völlig frei von Silberoxyd und Chlorwasserstoffsäure. Die Chromsäurelösung wurde in einer Stärke von $CrO_3 + 400 H_2O$ angewandt; ihr Moleculargewicht betrug demnach 7300 Grm. Die Wärmeentwicklung wurde für die Reaction von $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ und 1 Molecül Chromsäure auf 1 Molecül Natronhydrat, dessen Lösung die Stärke $NaOH + 200 H_2O$ hatte, bestimmt. Die Resultate sind die folgenden:

n	$(nNaOHAq, CrO^3Aq)$	*m*	$(2NaOHAq, mCrO^3Aq)$
1	13134°	$\frac{1}{2}$	12582°
2	24720	1	24720
4	25164	2	26268

Wenn 1 Molecül Chromsäure mit Natron gesättigt wird, so steigt nach den Zahlen der ersten Tabelle die Wärmeentwicklung fast proportional der Natronmenge, bis diese 2 Molecüle beträgt und ist dann 24720°; die nächsten 2 Molecüle Natronhydrat bringen aber nur 444° oder kaum 2 Procent der Neutralisationswärme hervor. Wenn umgekehrt 2 Molecüle Natronhydrat mit Chromsäure gesättigt werden, so steigt ebenfalls die Wärmeentwicklung fast proportional der Säuremenge, bis diese 1 Molecül beträgt; das zweite Molecül der Säure bringt nur 1548° oder etwa 6 Procent der Neutralisationswärme hervor.

Von der Schwefelsäure und Selensäure, mit welchen Säuren die Chromsäure einigermassen verwandt ist, weicht sie erstens ab durch ihre weit geringere Neutralisationswärme (diejenige der Schwefelsäure beträgt für denselben Verdünnungsgrad 31032°), zweitens durch die 6 Procent betragende Wärmeentwicklung des zweiten Säuremolecüls, während das zweite Molecül der genannten Säuren eine Wärmeabsorption hervorbringt, die für die Schwefelsäure 6 Procent und für die Selensäure 3 Procent der Neutralisationswärme beträgt.

Dass die Chromsäure zwei Molecüle Natronhydrat sättigt und dass sie eine zweibasische Säure ist, geht unzweideutig aus den Versuchen hervor.

Digitized by Google

Das Detail der hierher gehörigen Versuche ist in der folgenden Tabelle enthalten.

$(2\,NaOH\,Aq\,,\,m\,CrO^3\,Aq)$

No.	m	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		Säure	Natron	0	0	0	0			
484	$\frac{1}{2}$	300	600	18,6	18,850	18,577	19,813	1049°	$\frac{1}{12}$	12582°
				18,6	18,860	18,385	19,687	1048		
485	1	450	450	18,8	18,900	18,878	20,578	1547	$\frac{1}{16}$	24720
				18,8	18,905	18,800	20,537	1543		
		Natron	Säure							
486	2	300	600	18,8	18,950	18,912	20,123	1097	$\frac{1}{24}$	26268
				18,8	18,975	18,915	20,127	1092		

In diesen Versuchen ist $p = 9{,}7$ Grm. und $q = 10°$; die Berechnung geschieht nach der gewöhnlichen Formel

$$r = a(t_c - t_a) + (b + p)(t_c - t_b) + \frac{a}{450}q.$$

Das Atomgewicht des Chroms ist bei der Analyse der Lösung zu 52,4 angenommen.

Digitized by Google

II.
Kohlensäure.

1. Absorptionswärme der Kohlensäure.

Da die Kohlensäure unter gewöhnlichem Luftdruck nur sehr wenig in Wasser löslich ist, und da alle bisher mitgetheilten Versuche auf die in Wasser gelösten Säuren bezogen sind, so war es nothwendig, zunächst die Absorptionswärme bei der Lösung der Kohlensäure in Wasser zu messen. Die Lösung der Kohlensäure geschah bei gewöhnlichem Luftdruck in einer geschlossenen Glaskugel von 500 Cubikcentimeter Inhalt, welche im Innern des Calorimeters angebracht wurde. Die Temperaturerhöhung wurde beobachtet, und die Menge der absorbirten Kohlensäure gleich nach Ende des Versuchs mittelst eines speciell dazu hergestellten Apparates gemessen; das Grundprincip desselben ist wie gewöhnlich Entwicklung der Säure im luftförmigen Zustande und darauf folgende Absorption durch eine Lösung von Natronhydrat; nur war eine specielle Einrichtung des Apparates zur Erzielung genauer Resultate nothwendig.

Da die Temperatur bei der Absorption der Kohlensäure im Wasser nur um etwa 0,2° steigt, so musste jede fremde Wärmequelle beseitigt werden. Die Kohlensäure wurde erst durch Wasser von derselben Temperatur wie die Luft geleitet, um mit Wasserdampf gesättigt zu werden, denn in diesem Zustande tritt auch der nicht absorbirte Theil der Säure aus dem Calorimeter heraus. Durch vorläufige Versuche hatte ich die Beobachtung gemacht, dass, wenn das Wasser in der als Calorimeter dienenden Glaskugel gleiche Temperatur wie die Luft hatte, ein mit Wasserdampf gesättigter Luftstrom 15 Minuten lang durch das Wasser der Glaskugel streichen konnte, ohne dass die Temperatur desselben sich um 0,002° änderte. Ebenfalls hatte ich bemerkt, dass, wenn das Wasser sich mit Kohlensäure im Calorimeter gesättigt hatte, die Kohlensäure 15 Minuten durch das Calorimeter streichen konnte, ohne eine Aenderung der Temperatur hervorzubringen. Um aber mögliche Unregelmässigkeiten bei einem durch einer längeren Zeit ausgedehnten Versuch zu vermeiden, wurde das Wasser nicht ganz mit Kohlensäure gesättigt;

Digitized by Google

denn vorläufige Versuche hatten mir gezeigt, dass die Kohlensäure anfangs ziemlich rasch vom Wasser absorbirt wird, indem das Wasser in 6 Minuten sich bis etwa zu zwei Drittel sättigt, und dass es deshalb genauer sein würde, das Maximum der Sättigung nicht abzuwarten. Der Versuch begann deshalb damit, dass kohlensäurefreie, feuchte atmosphärische Luft durch das Wasser geleitet wurde, um die nöthige Bewegung desselben hervorzubringen; sobald die Temperatur constant geworden war, trat der Kohlensäurestrom statt des Luftstroms ein, und der Versuch wurde nun 5 bis 6 Minuten hindurch fortgesetzt, alsdann die Temperaturerhöhung abgelesen und das Wasser der Analyse unterworfen. In den drei unten unter No. 487 mitgetheilten Versuchen betrug die Temperaturerhöhung im Mittel 0,186°, die absorbirte Kohlensäure im Mittel 0,640 Grm. (1,422 Grm. pro Liter Wasser) und das Resultat

$$(CO^2, Aq) = 5882^c$$

mit einer Abweichung von + 32^c und — 48^c vom Mittel.

Wenn ich in einem späteren Abschnitte über die Hydrate und das Verhalten derselben zum Wasser berichten werde, werde ich auch auf die Bedeutung dieser Grösse zurückkommen. Hier habe ich sie nur mitgetheilt, um sie für den vorliegenden Zweck benutzen zu können.

2. Neutralisationsphänomene.

Zur Bestimmung der Neutralisationsphänomene der Kohlensäure wurden drei Versuchsreihen ausgeführt. Die erste Versuchsreihe hatte den Zweck, die eigentliche Neutralisationswärme zu messen; der Versuch wurde ganz auf dieselbe Weise ausgeführt, wie derjenige zur Bestimmung der Wärmeentwicklung bei der Absorption von Kohlensäure in Wasser, nur dass das Gefäss des Calorimeters Natronlösung anstatt Wasser enthielt. Die Stärke der Natronlösung betrug $NaOH + 200H_2O$. Aus den unten unter No. 488 mitgetheilten vier Versuchen, in welchen die Menge der absorbirten Kohlensäure von 0,914 bis 1,714 Grm. variirte, resultirt die durch Neutralisation der luftförmigen Kohlensäure mittelst Natron entwickelte Wärmemenge

$$(2NaOHAq, CO^2) = 26066^c$$

mit einer Abweichung von + 276^c und — 280^c vom Mittel.

Ziehen wir von dieser Grösse die durch die Absorption der Säure entwickelte Wärmemenge

$$(CO^2, Aq) = 5882^c$$

ab, so erhalten wir die durch die Neutralisation von Kohlensäurewasser mit Natronlösung entwickelte Wärmemenge, oder

$$(2NaOHAq, CO^2Aq) = 20184^c.$$

In der zweiten Versuchsreihe wurde doppelkohlensaures Natron mit einer äquivalenten Menge Natronhydrat in wässriger Lösung versetzt, um die Wärmeentwicklung bei der Aufnahme des zweiten Molecüls Kohlensäure zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde die Natronlösung, $NaOH + 200H_2O$, mit Kohlensäure übersättigt, der Ueberschuss der Kohlensäure durch atmosphärische Luft ausgetrieben, und die Lösung nach ausgeführter Analyse genau auf die Zusammensetzung $NaHCO_3 + 200H_2O$ gebracht. Die so gewonnene Lösung wurde dann mit einer äquivalenten Menge Natronlösung in dem gewöhnlichen Calorimeter gemischt und die Wärmetönung gemessen; aus den unten angegebenen Versuchen unter No. 489 folgt, dass

$$(NaHCO^3Aq, NaOHAq) = 9168^c$$

mit einer Abweichung von $\pm 8^c$ vom Mittel. Da nun nach den von mir entwickelten Grundprincipien

$$(NaOHAq, CO^2Aq) + (NaHCO^3Aq, NaOHAq) = (2NaOHAq, CO^2Aq)$$

ist, so folgt

$$(NaOHAq, CO^2Aq) = 11016^c$$

und ferner

$$(Na^2CO^3Aq, CO^2Aq) = 1848^c.$$

Die dritte Versuchsreihe umfasst die Versuche bezüglich der Reaction von Natron auf eine äquivalente Menge von einfach kohlensaurem Natron. Die Versuche No. 490 geben

$$(Na^2CO^3Aq, 2NaOHAq) = 408^c.$$

Da nun

$$(2NaOHAq, CO^2Aq) + (Na^2CO^3Aq, 2NaOHAq) = 2(2NaOHAq, \tfrac{1}{2}CO^2Aq)$$

Digitized by Google

so folgt

$$(2NaOHAq, \tfrac{1}{2}CO^2Aq) = 10296^c.$$

Die Neutralisationsphänomene der Kohlensäure lassen sich demnach in folgender Weise schematisch ausdrücken:

m	$(2NaOHAq, mCO^2Aq)$	n	$(nNaOHAq, CO^2Aq)$
½	10296^c	1	11016^c
1	20184	2	20184
2	22032	4	20592

oder in Worten:

1) Wenn 2 Molecüle Natronhydrat in wässriger Lösung mit einer wässrigen Lösung von Kohlensäure gesättigt werden, so steigt die Wärmemenge fast proportional der Säuremenge, bis diese ein Molecül beträgt und ist dann 20184^c. Das zweite Molecül Kohlensäure bringt eine Wärmeentwicklung von etwa 9 Proc. der Neutralisationswärme hervor.
2) Wenn ein Molecül Kohlensäurewasser mit Natronlösung neutralisirt wird, so steigt die Wärmemenge fast proportional der Natronmenge, bis diese zwei Molecüle beträgt; fernere zwei Molecüle Natronhydrat vermehren die Wärmeentwicklung nur um 2 Procent.
3) Wird statt wässriger Kohlensäure die Säure im gasförmigen Zustand angewandt, so ist die Wärmeentwicklung um 5882^c grösser für jedes Molecül der Säure, weil ein Molecül Kohlensäure durch Absorption im Wasser 5882^c entwickelt.

Das ganze Verhalten der Kohlensäure erinnert sehr an dasjenige der schwefligen und selenigen Säure; bezüglich der Grösse der Wärmeentwicklung stellt sich die Kohlensäure neben die Borsäure; denn es ist:

m	$(2NaOHAq, mB^2O^3Aq)$	$(2NaOHAq, mCO^2Aq)$
1	20010^c	20184^c
2	22202	22032

Digitized by Google

3. Experimentelle Beilagen.

Das Detail der oben besprochenen Versuche ist in den folgenden Tabellen enthalten.

(CO^2, Aq)

No.	T	t_1	t_2	c	R	
	0	0	0			
487	18,8	18,695	18,870	0,601gr	5896c	5882c
	18,4	18,295	18,485	0,659	5834	
	19,0	18,912	19,105	0,660	5914	

Die Wassermenge des Calorimeters ist $a = 450$ Grm., der Wasserwerth des Calorimeters $p = 14,6$; t_1 und t_2 sind die Temperaturen vor und nach der Absorption der Kohlensäure; c ist das Gewicht der absorbirten Kohlensäure in Grammen. Das Resultat berechnet sich nach der Formel

$$R = (a + p)(t_2 - t_1) \cdot \frac{44}{c}.$$

Die Versuche über die Absorption der Kohlensäure durch Natronlauge sind die folgenden:

$(2NaOHAq, CO^2)$

No.	T	t_1	t_2	c	R	
	0	0	0			
488	18,3	17,502	18,690	0,914gr	26342c	26066c
	18,2	17,600	18,890	1,008	25936	
	18,8	17,672	19,888	1,714	26202	
	18,5	17,858	19,255	1,098	25786	

Das Calorimeter enthielt 450 Grm. Natronlauge von der Zusammensetzung $NaOH + 200H_2O$; demnach ist $a = 446$. Die übrigen Grössen und die Formel für die Berechnung sind dieselben wie beim Versuch No. 487.

Digitized by Google

$(NaHCO^3Aq, NaOHAq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	0	0	0	0			
489	18,7	18,195	18,205	19,450	1147°	$\frac{1}{8}$	9168°
	18,7	18,185	18,300	19,490	1145		

Die Versuche sind nach der Mischungsmethode angestellt. Es ist $a = b = 450$ Grm., $p = 9,7$ Grm. und $q = 10°$. Die Formel für die Berechnung ist dieselbe wie vorher

$$r = a(t_c - t_a) + (b + p)\ (t_c - t_b) + \frac{a}{450} q.$$

$(Na^2CO^3Aq, 2\,NaOHAq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	0	0	0	0			
490	18,8	18,515	18,405	18,475	23°	$\frac{1}{16}$	408°
	18,8	18,552	18,487	18,540	28		

Die Buchstaben a, b, p und q haben dieselben Werthe wie in den Versuchen No. 489.

III.

Schwefelwasserstoffsäure.

1. Neutralisationsphänomene.

Die Versuche mit der Schwefelwasserstoffsäure wurden ganz auf dieselbe Weise angestellt wie die eben besprochenen mit der Kohlensäure. Erst wurde die Wärmeentwicklung bei der Absorption der Säure durch Wasser bestimmt; dann die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation des Natronhydrats durch Schwefelwasserstoffgas; ferner die Reaction des Natronhydrats auf Natriumsulfhydrat und endlich die Reaction der Schwefelwasserstoffsäure auf Natriumsulfhydrat.

Digitized by Google

Die quantitativen Bestimmungen der Schwefelwasserstoffsäure wurden ebenfalls ganz wie bei der Kohlensäure ausgeführt; die Säure wurde gasförmig entwickelt und in Absorptionsapparaten gewogen. Die Methode ist durchaus genau und jeder anderen vorzuziehen.

Die Wärmeentwicklung bei der Absorption von Schwefelwasserstoff durch Wasser beträgt nach den unter No. 491 mitgetheilten fünf Versuchen

$$(SH^2, Aq) = 4754^c$$

mit einer Abweichung von $+ 56^c$ und $- 84^c$ vom Mittel. Die Absorptionswärme des Schwefelwasserstoffs ist demnach etwas geringer als diejenige der Kohlensäure.

Die Wärmeentwicklung bei der Absorption des Schwefelwasserstoffgases durch Natronlösung beträgt nach den Versuchen No. 492

$$(2NaOHAq, SH^2) = 12556^c.$$

Ziehen wir von dieser Grösse diejenige ab, welche der Absorption der Säure durch Wasser entspricht, so haben wir

$$(2NaOHAq, SH^2Aq) = 7802^c.$$

Mit dieser Grösse ist aber bei weitem nicht das Maximum der Wärmeentwicklung erreicht, welches 2 Molecüle Natronhydrat mit Schwefelwasserstoffsäure zu entwickeln im Stande sind. Die Wärmeentwicklung setzt sich nämlich proportional der Säuremenge fort, bis diese 2 Molecüle auf 2 Molecüle Natronhydrat beträgt. Aus den unten unter No. 495 mitgetheilten Versuchen, in welchen die Reaction von Natronlösung auf Natriumsulfhydrat untersucht wurde, geht hervor, dass

$$(NaSHAq, NaOHAq) = 64^c.$$

Da nun ferner

$$(NaOHAq, SH^2Aq) + (NaSHAq, NaOHAq) = (2NaOHAq, SH^2Aq),$$

so folgt

$$(NaOHAq, SH^2Aq) = 7738^c$$

oder sehr nahe dieselbe Wärmeentwicklung wie bei der Reaction von 1 Molecül der Säure auf 2 Molecüle Natronhydrat.

Digitized by Google

Das Molecül der Schwefelwasserstoffsäure sättigt demnach in wässriger Lösung nur 1 Molecül Natronhydrat.

Dieses Verhalten der Schwefelwasserstoffsäure hat ein grosses theoretisches Interesse, indem aus demselben hervorgeht, dass das Molecül der Schwefelwasserstoffsäure (SH_2) in wässriger Lösung einbasisch ist, und dass die rationelle Formel dieser Verbindung

$$H.SH$$

sein muss; nur das eine Atom Wasserstoff kann in wässriger Lösung durch Natrium vertreten werden. Die Schwefelwasserstoffsäure verhält sich demnach ganz wie die Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms, Jods und Cyans, deren Formel

$$H.R$$

jener der Schwefelwasserstoffsäure entspricht, wenn das Radical HS die Stelle des Chlors vertritt, aber ganz verschieden von den zweibasischen Wasserstoffsäuren wie die Fluorkieselsäure und die Chlorplatinsäure, deren Molecularformel

$$H_2.SiFl_6 \text{ und } H_2.PtCl_6$$

ist, und in welchen beide Atome Wasserstoff in wässriger Lösung durch Natrium unter gleich grosser Wärmeentwicklung vertreten werden können (siehe Seite 229 und 233).

Um den einbasischen Charakter der Schwefelwasserstoffsäure unzweifelhaft festzustellen, wurde das Verhalten zu anderen in Wasser löslichen Basen untersucht, und ich wählte die von Natronhydrat sehr verschiedenen Basen Barythydrat und Ammoniakwasser. Das Resultat dieser Untersuchungen stimmt ganz mit dem oben mitgetheilten. Nach den Versuchen No. 493 und 496 ist

$$(BaO^2H^2Aq,\ SH^2Aq) = 7970^c$$
$$(BaO^2H^2Aq, 2SH^2Aq) = 15748$$

und ebenso nach den Versuchen Nr. 494 und 497

$$(2NH_3Aq,\ SH^2Aq) = 6344^c$$
$$(2NH_3Aq, 2SH^2Aq) = 12392.$$

Die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation eines Moleculs Barythydrat oder einer demselben äquivalenten Menge Ammoniak-

Digitized by Google

wasser steigt demnach proportional der Menge der Schwefelwasserstoffsäure, bis diese zwei Molecüle beträgt, ganz wie auch beim Natron gefunden wurde. Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass das Molecül des Schwefelwasserstoffs, H^2S, in wässriger Lösung einbasisch ist, und dass die rationelle Formel wie oben angegeben

$$H.SH$$

sein muss.

Die Analogie mit den einbasischen Wasserstoffsäuren zeigt sich ferner durch eine Vergleichung der Wärmeentwicklung, welche die Neutralisation dieser Basen einerseits mit Schwefelwasserstoff und anderseits mit z. B. Chlorwasserstoff begleitet.

Die Wärmeentwicklung bei Neutralisation von Baryt und Ammoniak mit Chlorwasserstoffsäure beträgt nach meinen später mitzutheilenden Versuchen

$$(BaO^2H^2Aq, H^2Cl^2Aq) = 27780^c$$
$$(2NH_3Aq, \quad H^2Cl^2Aq) = 24540.$$

Die Neutralisationswärme für Natron und Chlorwasserstoffsäure beträgt nach den Seite 104 mitgetheilten Versuchen:

$$(2NaOHAq, H^2Cl^2Aq) = 27480^c.$$

Vergleichen wir nun diese Zahlen mit den für die Schwefelwasserstoffsäure gefundenen, so erhalten wir:

R =	BaO^2H^2	$2NaOH$	$2NH_3$
$(RAq, 2HClAq)$	27780^c	27480^c	24540^c
$(RAq, 2SH^2Aq)$	15748	15476	12390
Differenz	12032	12004	12150

Die Differenz zwischen der Neutralisationswärme der Chlorwasserstoffsäure und derjenigen der Schwefelwasserstoffsäure ist demnach eine constante Grösse für gleiche Molecüle und unabhängig von der Natur der Basis. Eine solche constante Differenz in der Neutralisationswärme zweier Säuren ist schon in den ersten Stadien der thermochemischen Untersuchungen, z. B. von Hess, als wahrscheinlich nachgewiesen worden. (Bezüglich der theoretischen Begründung vergleiche

Digitized by Google

meine Mittheilung in Poggendorff's Annalen Bd. 88, S. 356 und oben Seite 12).

Aus den mitgetheilten Untersuchungen geht deutlich hervor, dass die sogenannten neutralen Schwefelverbindungen in verdünnter wässriger Lösung nicht existiren können. Das Schwefelnatrium löst sich in Wasser unter Zersetzung, und die Lösung enthält eine Mischung von Natriumsulfhydrat, Na.SH, und Natronhydrat, Na.OH, und ganz ähnlich verhalten sich die übrigen in Wasser löslichen Schwefelverbindungen. Durch doppelte Zersetzung von schwefelsaurer Magnesia mit Bariumsulfhydrat lässt sich auch leicht das Magnesiumsulfhydrat, Mg.2SH, rein darstellen. Die Lösung des Magnesiumsulfhydrats verhält sich wie diejenige des Bariumsulfhydrats, nur dass sie sich durch Kochen der Lösung ziemlich leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Ausscheidung von Magnesiahydrat zersetzt.

2. Zusammenstellung der Resultate.

Die Resultate dieser Untersuchung über die Schwefelwasserstoffsäure lassen sich folgendermassen zusammenfassen.

1) Wenn zwei Molecüle Natronhydrat oder eine äquivalente Menge Barythydrat oder Ammoniak in wässriger Lösung mit in Wasser gelöstem Schwefelwasserstoff gesättigt wird, so steigt die Wärmeentwicklung proportional der Säuremenge, bis diese zwei Molecüle beträgt. Die Wärmeentwicklung ist dann:

$$(BaO^2H^2Aq, 2SH^2Aq) = 15748^c$$
$$(2NaOHAq, 2SH^2Aq) = 15476$$
$$(2NH^3Aq, \quad 2SH^2Aq) = 12390.$$

Eine Vermehrung der Säuremenge über zwei Molecüle hinaus bringt keine bemerkenswerthe Aenderung der Neutralisationswärme hervor.

2) Die durch Neutralisation der Schwefelwasserstoffsäure mit Baryt, Natron und Ammoniak entwickelte Wärme ist um eine constante Grösse (12060^{c}) kleiner als diejenige, welche die Neutralisation der Chlorwasserstoffsäure mit den genannten Basen begleitet.

Digitized by Google

3) Die Schwefelwasserstoffsäure ist in wässriger Lösung eine einbasische Wasserstoffsäure; im Molecül H.SH kann nur das eine Atom Wasserstoff auf nassem Wege durch Barium, Natrium oder Ammonium ersetzt werden.
4) Die wässrigen Lösungen der normalen Schwefelmetalle, z. B. Schwefelnatrium, sind als Mischungen von Hydraten und Sulfhydraten zu betrachten.
5) Durch Absorption von Schwefelwasserstoff in Wasser entwickelt sich eine verhältnissmässig geringe Wärmemenge, nämlich:

$$(SH^2, Aq) = 4754^{\circ}.$$

6) Aus der Analogie des Schwefelwasserstoffs mit dem Wasser folgt, dass das Wasser ebenfalls als eine einbasische Säure zu betrachten ist, und dass die rationelle Formel des Wassers H.OH sein muss, ganz in Uebereinstimmung mit den herrschenden Ansichten der neueren Chemie.

3. Experimentelle Beilagen.

a) Die Wärmetönung der Absorption des Schwefelwasserstoffs durch Wasser wurde wie diejenige der Kohlensäure gemessen.

(SH^2, Aq)

No.	T	t_1	t_2	c	R	
	0	0	0			
491	16,1	15,955	16,340	1,291gr	4670°	4754°
	17,4	17,295	17,578	0,940	4714	
	18,4	18,248	18,648	1,312	4774	
	20,1	20,012	20,340	1,068	4810	
	17,0	16,957	17,255	0,972	4802	

Die Wassermenge ist $a = 450$ Grm., $p = 10{,}6$; c ist das absorbirte Gewicht Schwefelwasserstoff; die Formel für die Rechnung ist

$$R = (a + p)\,(t_2 - t_1)\,\frac{34}{c}.$$

Der Luftdruck betrug 777 Mm. Die Reduction auf normalen Luftdruck ändert die Grössen nur um einige Einheiten.

Digitized by Google

b) Die Wärmetönung der Absorption des Schwefelwasserstoffs durch Natronhydrat, Barythydrat und Ammoniak wurde durch die folgenden Versuche gemessen.

$(2NaOHAq, SH^2)$

No.	T	t_1	t_2	c	R	
	0	0	0			
492	18,2	17,160	19,185	5,036gr	12588c	12556c
	18,1	17,100	19,115	5,036	12526	

Das Calorimeter enthielt $\frac{1}{4}$ Molecül Natronlösung (NaOHAq = 3631); die Wassermenge ist demnach $a = 900$ Grm.; ferner $p = 18{,}2$ Grm. Der Luftdruck betrug 773 Mm.; die Berechnung geschah wie oben.

(BaO^2H^2Aq, SH^2)

No.	T	t_1	t_2	c	R	
	0	0	0			
493	20,3	18,800	21,595	2,998gr	12742c	12724c
	20,0	19,055	21,340	2,458	12706	

Es ist $a = 392$ Grm., $p = 10$ Grm., der Luftdruck 780 Mm., und die Formel für die Berechnung dieselbe wie oben.

$(2NH^3Aq, SH^2)$

No.	T	t_1	t_2	c	R	
	0	0	0			
494	16,5	15,328	17,400	2,601gr	11102c	11097c
	16,9	15,935	17,900	2,470	11088	
	17,3	16,110	18,490	2,989	11102	

Der Luftdruck ist 780 Mm.; $a = 400$ Grm., $p = 10$ Grm. Wenn die aus dem Versuche No. 491 folgende Absorptionswärme der Schwefelwasserstoffsäure von den Resultaten der drei letzten Versuchsgruppen abgezogen wird, so erhält man:

Digitized by Google

$(2NaOHAq, SH^2Aq) = 12556 - 4754 = 7802^c$
$(BaO^2H^2Aq, SH^2Aq) = 12724 - 4754 = 7970$
$(2NH^3Aq, SH^2Aq) = 11097 - 4754 = 6343.$

c) Die folgenden Versuche umfassen die Reaction von Natronhydrat, Barythydrat und Ammoniak auf die respectiven Sulfhydrate.

$(NaSHAq, NaOHAq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	0	0	0	0			
495	18,9	18,745	18,950	18,850	11^c	$\frac{1}{8}$	64^c
	18,9	18,755	18,905	18,825	5		
			(BaS^2H^2Aq, BaO^2H^2Aq)				
496	18,0	18,120	17,900	18,015	14	$\frac{1}{16}$	192
	18,1	18,140	18,100	18,120	10		
			(NH^4SHAq, NH^3Aq)				
497	17,8	17,680	17,890	17,800	23	$\frac{1}{8}$	148
	17,9	17,800	17,890	17,850	14		

Diese Versuche sind alle mit dem Mischungscalorimeter ausgeführt, und zwar ist $a = b = 450$ Grm., $p = 18$ Grm. und $q = 10^c$. Zur Berechnung dient die gewöhnliche Formel. Da nun

$$(R^2O^2H^2Aq, 2SH^2Aq) + (R^2S^2H^2Aq, R^2O^2H^2Aq) = 2(R^2O^2H^2Aq, SH^2Aq),$$

ist, so findet man aus den oben gefundenen Werthen die folgenden:

$(2NaOHAq, 2SH^2Aq) = 15604 - 128 = 15476^c$
$(BaO^2H^2Aq, 2SH^2Aq) = 15940 - 192 = 15748$
$(2NH^3Aq, 2SH^2Aq) = 12686 - 296 = 12390,$

welche Werthe die eigentliche Neutralisationswärmen der in Wasser gelösten Schwefelwasserstoffsäure für die drei Basen darstellen.

Digitized by Google

Organische Säuren.

Von den organischen Säuren habe ich 15 in Bezug auf ihre Neutralisationswärme untersucht, nämlich, ausser der schon oben besprochenen Cyanwasserstoffsäure und Kohlensäure, 7 einbasische, 4 zweibasische und 2 dreibasische, und zwar:

Ameisensäure,	Oxalsäure,
Essigsäure,	Bernsteinsäure,
Propionsäure,	Aepfelsäure,
Aethylschwefelsäure,	Weinsäure,
Monochloressigsäure,	
Dichloressigsäure,	Aconitsäure,
Trichloressigsäure,	Citronensäure.

Für einige derselben wurde auch die Avidität der Säure gegen Natronhydrat gemessen.

I.
Einbasische Säuren.

1. Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure.

Die zur Messung der Neutralisationswärme benutzten Lösungen der Säuren und des Natronhydrats enthielten alle 200 Mol. Wasser auf ein Molecül des gelösten Körpers. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{8}$ Molecül von jedem reagirenden Körper benutzt und im gewöhnlichen Calorimeter gemischt. Die Berechnung der Versuche geschieht nach der bekannten Formel, indem $a = b = 450$, $p = 8$ und $q = 0$ ist.

Digitized by Google

$(NaOHAq, CH^2O^2Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	0	0	0	0			
498	18,3	18,195	17,826	19,860	1681^c	1/8	13448^c
		18,087	17,786	19,786	1681		13446
		$(NaOHAq, C^2H^4O^2Aq)$					
499	18,3	18,095	18,170	19,975	1673	1/8	13385
		18,048	17,972	19,855	1676		13404
		$(NaOHAq, C^3H^6O^2Aq)$					
500	18,4	18,200	17,982	19,950	1689	1/8	13511
		18,100	17,900	19,850	1681		13445

Die Neutralisationswärme eines Moleküls der drei Säuren beträgt nach diesen Versuchen:

Q	$(NaOHAq, QAq)$
Ameisensäure	13447^c
Essigsäure	13395
Propionsäure	13478

Die drei Säuren besitzen also dieselbe Neutralisationswärme; der Mittelwerth 13443^c ist um etwa drei Hundert Wärmeeinheiten geringer als diejenige der Gruppe Chlor-, Brom- und Jodsäure und der Gruppe Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, für welche Gruppen wir oben resp. 13767 und 13720^c gefunden haben.

Von diesen Säuren habe ich die Essigsäure etwas eingehender untersucht, theils um die Avidität derselben kennen zu lernen, theils um den einbasischen Charakter derselben durch die thermische Analyse zu bestätigen. Die zur Messung der Avidität durchgeführten Versuche werden am Schluss dieses Abschnittes besprochen werden; durch die übrigen Versuche beabsichtigte ich das Verhalten des normalen essigsauren Natrons gegen einen Ueberschuss der Säure oder der Basis festzustellen.

In den Versuchen No. 501 reagirten äquivalente Gewichte $NaC_2H_3O_2$ und $NaOH$ auf einander, in den Versuchen No. 502 dagegen das Salz auf eine äquivalente Menge Essigsäure. Die

Digitized by Google

Wassermenge der Lösungen betrug 150 Molecüle für jedes Molecül Salz, Säure oder Natronhydrat, und in jedem Versuche wurde $\frac{1}{8}$ Molecül benutzt; die Constanten werden deshalb $a = b = 450$ Grm., ferner $p = 13,7$ Grm. und $q = 0$.

$(NaC^2H^3O^2Aq, NaOHAq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
501	18,2°	18,570°	18,255°	18,405°	— 4°	$\frac{1}{8}$	15°
	18,2	18,225	18,160	18,200	+ 9		
	$(NaC^2H^3O^2Aq, C^2H^4O^2Aq)$						
502	18,4	18,120	18,705	18,430	13	$\frac{1}{8}$	78
	18,4	18,025	18,490	18,275	13		

Die Wärmetönung bei der Reaction eines Ueberschusses von Natronhydrat oder Essigsäure auf essigsaures Natron in wässriger Lösung ist demnach verschwindend klein. Ein ähnliches Verhalten haben wir oben für die stärksten Säuren, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, gefunden, und es verdient hervorgehoben zu werden, dass also die Neutralisation in thermischer Beziehung ebenso vollständig bei der schwachen Essigsäure wie bei den starken Säuren, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, durch äquivalente Menge Säure und Basis stattfindet. Dieses weist darauf hin, dass das Wasser keine bemerkbare Zersetzung auf die Natronsalze dieser Säuren ausübt; wäre dieses der Fall, so müsste ein Ueberschuss der Säure oder Basis eine wahrnehmbare Wärmetönung hervorbringen.

2. Monochloressigsäure, Dichloressigsäure und Trichloressigsäure.

Die Chlorsubstitutionsproducte der Essigsäure sind ebenso wie die Essigsäure selbst einbasische Säuren, zeigen aber eine stärkere saure Reaction als dieselbe. Die Bestimmung der Neutralisationswärme dieser Säuren geschah ganz in der oben besprochenen Art. Die Flüssigkeiten enthielten 200 Molecüle Wasser pro Molecül des reagirenden Körpers, und wie oben wird $a = b = 450$ Grm., $p = 8$ Grm. und $q = 0$.

Digitized by Google

$(NaOHAq, C^2H^3ClO^2Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	0	0	0	0			
503	19,5	19,735	19,000	21,333	1788°	$\frac{1}{8}$	14304°
	19,5	19,632	19,035	21,300	1788		14307
	18,3	18,100	17,960	19,990	1780		14240

$(NaOHAq, C^2H^2Cl^2O^2Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
504	19,6	20,020	19,045	21,562	1847	$\frac{1}{8}$	14775
	19,6	19,960	18,990	21,510	1851		14812
	18,3	18,380	18,295	20,390	1863		14904

$(NaOHAq, C^2HCl^3O^2Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
505	19,7	20,055	19,357	21,620	1741	$\frac{1}{8}$	13927
	19,7	19,902	19,345	21,535	1738		13906
	18,9	19,130	18,085	20,530	1742		13939

Die Neutralisationswärme dieser drei Säuren beträgt demnach für 1 Molecül Natronhydrat:

Q	$(NaOHAq, QAq)$
Monochloressigsäure	14284°
Dichloressigsäure	14830
Trichloressigsäure	13924

Dieselbe ist bedeutend grösser als diejenige der Essigsäure, (der Unterschied beträgt 500 bis 1400°) und übersteigt auch die Neutralisationswärme der Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure.

Eigenthümlich ist es, dass die Trichloressigsäure die kleinste Neutralisationswärme besitzt, die Dichloressigsäure dagegen die grösste, und dass demnach die Trichlorsäure bezüglich der Neutralisationswärme am wenigsten von der Essigsäure abweicht. Dieses Resultat veranlasste mich, die Versuche zu wiederholen, und zwar mit anderen Flüssigkeiten, doch blieb das Resultat dasselbe. Die unregelmässige Aenderung der Neutralisationswärme lässt einen ungleichen Bau der Molecüle der drei Säuren vermuthen.

Digitized by Google

3. Aethylschwefelsäure.

Meine Versuche über die Wärmetönung bei der Neutralisation dieser Säure mit Natron, Baryt, Kupfer- und Kobaltoxyd sind im Abschnitte „Neutralisationsphänomene der Basen" enthalten. Hier will ich nur mittheilen, dass

$$(NaOHAq, HSO^4 . C^2H^5Aq) = 13463^c;$$

mit Natronhydrat giebt demnach diese Säure dieselbe Wärmeentwicklung wie die fetten Säuren.

II.
Zweibasische Säuren.

---

1. Experimentelle Beilagen.

Die Untersuchung der mehrbasischen Säuren ist etwas umständlicher als diejenige der einbasischen, weil bei ersteren, wie wir es schon bei der Phosphorsäure und Arsensäure gesehen haben, eine ungleiche Wärmetönung den verschiedenen Aequivalenten der Basis entsprechen kann. In den folgenden Tabellen habe ich das Detail der Versuche zusammengestellt.

Der untere Behälter des Calorimeters, dessen Wassermenge b ist, enthielt die Natronlösung; nur in den Versuchen No. 512, 515 und 518 war dieselbe in dem oberen Behälter enthalten. Die Concentration der benutzten Lösungen geht aus den Tabellen hervor; in denselben bezeichnet Aq die Anzahl der Wassermolecüle zur Lösung eines Molecüls Natronhydrat, dagegen Aq′ die Wassermenge der Säure, ebenfalls in Molecülen Wasser auf 1 Molecül Säure ausgedrückt. Die Berechnung geschieht wie gewöhnlich nach der Formel

$$r = a(t_c - t_a) + (b + p)(t_c - t_b) + \frac{a}{450}q,$$

indem für die Versuche

No. 510—512 $p = 9{,}7$ Grm. und $q = 10^c$
„ 516—518 $p = 8$ „ „ $q = 0$
„ 506—509 } $p = 13$ „ „ $q = 0$
„ 513—515 }

zu setzen ist.

$(NaOHAq, nQAq')$

a. Oxalsäure.

No.	nQ	Aq	Aq'	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
						°	°	°	°			
506	$\frac{1}{4} C^2H^2O^4$	150	600	450	450	17,2	17,725	17,580	18,955	1191c	$\frac{1}{6}$	7125c
						17,2	17,610	17,490	18,845	1184		
507	$\frac{1}{2} C^2H^2O^4$	150	300	450	450	17,5	17,730	17,845	20,370	2358	$\frac{1}{6}$	14139
						17,0	17,700	17,780	20,320	2355		
508	$C^2H^2O^4$	200	200	450	450	18,5	18,600	18,880	20,637	1730	$\frac{1}{8}$	13844
						18,5	18,545	18,825	20,583	1731		
509	$2 C^2H^2O^4$	400	200	450	450	18,7	18,670	19,340	19,955	863	$\frac{1}{16}$	13808
						18,7	18,660	19,260	19,910	863		

b. Bernsteinsäure.

No.	nQ	Aq	Aq'	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
510	$\frac{1}{4} C^4H^6O^4$	200	400	300	600	19,0	18,930	19,445	20,385	1016	$\frac{1}{6}$	6096
						19,0	18,765	19,375	20,285	1018		
						18,2	18,770	18,510	19,700	1014		

Digitized by Google

No.	nQ	Aq	Aq'	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
						°	°	°	°			
511	$\frac{1}{2} C^4 H^6 O^4$	200	400	450	450	19,0	18,828	19,225	20,665	1499c	$\frac{1}{8}$	12078c
						19,0	18,645	18,685	20,312	1508		
						19,6	19,940	20,080	21,655	1506		
						19,6	19,945	19,200	20,740	1526		
512	$C^4 H^6 O^4$	200	400	300	600	19,0	18,712	18,755	19,873	1037	$\frac{1}{12}$	12400
						19,0	18,700	18,785	19,880	1029		
						19,5	19,312	18,655	20,000	1034		
	c. Weinsäure.											
513	$\frac{1}{3} C^4 H^6 O^6$	150	300	360	540	16,6	16,610	16,525	18,440	1718	$\frac{1}{5}$	8615
						16,6	16,645	16,500	18,450	1728		
514	$\frac{1}{2} C^4 H^6 O^6$	150	300	450	450	17,2	17,363	17,300	19,641	2109	$\frac{1}{6}$	12657
						17,2	17,370	17,125	19,560	2110		
515	$C^4 H^6 O^6$	150	300	300	600	17,2	17,140	17,420	18,845	1384	$\frac{1}{9}$	12442
						17,2	17,145	17,245	18,725	1381		

Digitized by Google

d. Aepfelsäure.

No.	nQ	Aq	Aq'	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
						0	0	0	0			
516	$\frac{1}{4} C^4H^6O^5$	200	400	300	600	18,4	17,900	17,727	19,012	1115°	$\frac{1}{6}$	6689°
							17,920	18,300	19,400	1113		6677
517	$\frac{1}{2} C^4H^6O^5$	200	400	450	450	18,4	17,947	17,912	19,730	1635	$\frac{1}{8}$	13083
							17,898	17,800	19,650	1636		13085
518	$C^4H^6O^5$	200	400	300	600	18,3	18,240	18,126	19,360	1086	$\frac{1}{12}$	13035

Die letzte Spalte enthält die Resultate auf 1 Molecül Natronhydrat berechnet. Wir gehen nunmehr zur Besprechung der einzelnen Säuren über.

2. Oxalsäure.

In den Versuchen No. 506—509 ist die Wärmetönung, welche bei der Reaction von 1 Molecül Natronhydrat auf $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Molecüle Oxalsäure entsteht, gemessen. Wenn die Resultate dieser Versuche beziehungsweise durch $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1 und 2 dividirt werden, so erhält man die Wärmetönung der Reaction von 4, 2, 1 und $\frac{1}{2}$ Molecül Natronhydrat auf 1 Molecül Oxalsäure; die folgende Tabelle giebt die so gefundenen Werthe.

Digitized by Google

	n	$(NaOHAq, nC^2H^2O^4Aq)$	$(nNaOHAq, C^2H^2O^4Aq)$
Oxalsäure	$\frac{1}{4}$	7125^c	—
	$\frac{1}{2}$	14139	6904^c
	1	13844	13844
	2	13808	28278
	4	—	28500

Wenn 1 Molecül Natronhydrat mit Oxalsäure in wässriger Lösung versetzt wird, dann steigt die Wärmetönung nach der ersten Hälfte der Tabelle fast der Säuremenge proportional, bis diese $\frac{1}{2}$ Molecül beträgt und hat dann den Werth 14139^c. Eine Vermehrung der Säuremenge bringt eine Wärmeabsorption hervor, und zwar von 295^c für das nächste halbe Molecül Säure und für eine noch grössere Säuremenge wahrscheinlich noch mehr. Die zweite Hälfte der Tabelle zeigt die Wärmetönung bei der Reaction von 1 Molecül Oxalsäure auf steigende Mengen Natronhydrat; sie wächst fast proportional der Natronmenge, bis diese 2 Molecüle beträgt, und eine grössere Natronmenge bringt nur eine geringe Erhöhung der Wärmeentwicklung hervor.

Die Oxalsäure schliesst sich demnach bezüglich der Wärmephänomene bei der Neutralisation ganz der Schwefelsäure und der Selensäure an; denn auch bei diesen bemerkt man eine Wärmeabsorption, wenn das normale Salz auf die freie Säure reagirt. Die Wärmeabsorption ist aber bedeutend geringer bei der Oxalsäure als bei der Schwefelsäure, denn ein Molecül Schwefelsäure giebt mit einem Molecül schwefelsaures Natron eine Wärmeabsorption von 1870^c, während die ähnliche Reaction der Oxalsäure auf oxalsaures Natron nur 590^c zeigt.

Die Neutralisationswärme der Oxalsäure, d. h. die Wärmetönung bei der Bildung des normalen Natronsalzes beträgt:

$$(2NaOHAq, C^2H^2O^4Aq) = 28278^c;$$

und ist etwa 10 Procent geringer als diejenige der Schwefelsäure, für welche wir oben 31378^c gefunden haben.

Digitized by Google

3. Weinsäure.

Die mit der Weinsäure durchgeführten Versuche No. 513 bis 515 führen zu ähnlichen Resultaten wie die Versuche mit der Oxalsäure; sie sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	n	$(NaOHAq, nC^4H^6O^6Aq)$	m	$(mNaOHAq, C^4H^6O^6Aq)$
Weinsäure	$\frac{1}{3}$	8615^c	1	12442^c
	$\frac{1}{2}$	12657	2	25314
	1	12442	3	25845

Auch hier wächst die Wärmetönung der Neutralisation fast proportional der Säuremenge oder der Natronmenge, bis die Bildung des normalen Salzes eintritt, d. h. bis 2 Molecüle Natronhydrat auf 1 Molecül Weinsäure reagiren; die Wärmeentwicklung ist dann:

$$(2NaOHAq, C^4H^6O^6Aq) = 25314^c.$$

Ebenfalls beobachtet man, dass ein Zuwachs der Säuremenge über die zur Bildung des normalen Salzes nöthige Menge hinaus eine Verminderung der Wärmetönung hervorbringt. Die Aenderung ist aber nicht gross, sie beträgt für das zweite Molecül Weinsäure nur 430^c. Sowohl dieser Werth als die Neutralisationswärme sind geringer als die für die Oxalsäure gefundenen.

4. Aepfelsäure.

Die Versuche No. 516—518 zeigen die Neutralisationsphänomene der Aepfelsäure; die numerischen Resultate sind folgende:

	n	$(NaOHAq, nC^4H^6O^5Aq)$	m	$(mNaOHAq, C^4H^6O^5Aq)$
Aepfelsäure	$\frac{1}{4}$	6688^c	1	13035^c
	$\frac{1}{2}$	13084	2	26168
	1	13035	4	26752

Man beobachtet in diesen Zahlen dieselben Verhältnisse wie in den für Weinsäure und Oxalsäure gefundenen, nur dass die Wärmeabsorption bei der Reaction von freier Säure auf das normale

Digitized by Google

Salz hier auf ein Minimum reducirt ist. Die Neutralisationswärme ist:

$$(2NaOHAq, C^4H^6O^5Aq) = 26168^c;$$

sie ist demnach grösser als diejenige der Weinsäure, geringer als diejenige der Oxalsäure.

5. Bernsteinsäure.

Die Bernsteinsäure zeigt nach den Versuchen No. 510 bis 512 ein von dem der eben besprochenen Säuren etwas abweichendes Verhalten, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

	n	$(NaOHAq, nC^4H^6O^4Aq)$	m	$(mNaOHAq, C^4H^6O^4Aq)$
Bernsteinsäure	$\frac{1}{4}$	6096^c	1	12400^c
	$\frac{1}{2}$	12078	2	24156
	1	12400	4	24384

Die Bernsteinsäure zeigt allerdings wie die anderen zweibasischen Säuren eine Wärmetönung, die fast proportional der Säure- oder der Natronmenge bis zur Bildung des normalen Salzes wächst, für welches sie den Werth

$$(2NaOHAq, C^4H^6O^1Aq) = 24156^c$$

erreicht; aber sie unterscheidet sich doch von den anderen Säuren dadurch, dass bei der Reaction der freien Säure auf das normale Salz eine Wärmeentwicklung eintritt, während bei den vorhergehenden Säuren eine Wärmeabsorption beobachtet wurde, und zwar beträgt dieselbe für das zweite Molecül Säure 644^c.

Die Neutralisationswärme der untersuchten zweibasischen organischen Säuren ist demnach:

Q	$(2NaOHAq, QAq)$
Oxalsäure	28278^c
Bernsteinsäure	24156
Aepfelsäure	26168
Weinsäure	25314

Digitized by Google

Mit Ausnahme der Oxalsäure, deren Neutralisationswärme sich derjenigen der Metaphosphorsäure, der phosphorigen und der schwefligen Säure nähert, unterscheiden diese Säuren sich von den zweibasischen anorganischen Säuren durch eine geringere Neutralisationswärme, welche nur für Borsäure, Kohlensäure und Kieselsäure noch kleiner ist.

III.
Dreibasische Säuren.

---

1. Aconitsäure.

Um die Neutralisationsphänomene der dreibasischen Säuren betreffs ihrer Wärmetönung kennen zu lernen sind wenigstens 4 Reactionen zu untersuchen; nämlich die Bildung des normalen und der beiden sauren Salze, sowie auch die Reaction eines Ueberschusses der Basis auf das normale Salz.

Die folgenden Tabellen enthalten die hierher gehörigen Versuche und zwar No. 519 bis 522 die direkten Neutralisationsversuche, in welchen 1 Mol. Aconitsäure, $C_6H_6O_6$, auf beziehungsweise 3 und 2 Molecüle Natronhydrat reagirt. Die Versuche No. 523 bis 526 umfassen die Reaction von Natronhydrat auf die Lösung des normalen Salzes und diejenige der Aconitsäure auf das durch die Versuche No. 521—522 entstandene saure Salz $Na_2C_6H_4O_6$, wodurch einfach aconitsaures Natron, $NaC_6H_5O_6$, entsteht. Die Versuche werden nach der Formel

$$r = \frac{1}{s}\left[a\,(t_c - t_a) + (b + p)\,(t_c - t_b)\right]$$

berechnet, wobei für alle Versuche $p = 8$ Grm. zu setzen ist.

Digitized by Google

	$(3\,NaOH Aq, C^6H^6O^6 Aq)$		$(2\,NaOH Aq, C^6H^6O^6 Aq)$	
A	$\frac{1}{8}(NaOH + 200\,H^2O)$		$\frac{1}{10}(NaOH + 200\,H^2O)$	
B	$\frac{1}{24}(C^6H^6O^6 + 600\,H^2O)$		$\frac{1}{20}(C^6H^6O^6 + 600\,H^2O)$	
a, b, s	$a = b = 450$ Grm., $s = \frac{1}{24}$		$a = 360$, $b = 540$, $s = \frac{1}{20}$	
No.	519	520	521	522
T	18,3	18,3	18,5	18,5
t_a	18,190	18,250	18,430	18,280
t_b	18,300	18,200	18,422	18,405
t_c	20,050	20,010	19,840	19,780
R	39324°	38904°	25692°	25870°
	39114°		25781°	

	$(3\,NaOH Aq, Na^3C^6H^3O^6 Aq)$		$(Na^2C^6H^4O^6 Aq, C^6H^6O^6 Aq)$	
A	$\frac{1}{12}(NaOH + 200\,H^2O)$		$\frac{1}{32}(C^6H^6O^6 + 600\,H^2O)$	
B	$\frac{1}{36}(Na^3C^6H^3O^6 + 1200\,H^2O)$		$\frac{1}{32}(Na^2C^6H^4O^6 + 1000\,H^2O)$	
a, b, s	$a = 300$, $b = 600$, $s = \frac{1}{36}$		$a = 337{,}5$, $b = 562{,}5$, $s = \frac{1}{32}$	
No.	523	524	525	526
T	18,1	18,1	18,2	18,2
t_a	18,430	18,300	18,265	18,335
t_b	17,865	17,722	18,400	18,300
t_c	18,080	17,945	18,345	18,312
R	924°	1047°	— 140°	— 30°
	986°		— 85°	

Nach diesen Versuchen beträgt die Wärmetönung für 1 Mol. Aconitsäure und 3 Mol. Natronhydrat 39114°; für 6 Mol. Natronhydrat wird sie um 986° grösser d. h. gleich 40100°; für 2 Mol. Natronhydrat ist die Wärmetönung 25781°, für 1 Molecül Natronhydrat auf 1 Molecül der Säure aber nur $\frac{1}{2}$ (25781° — 85°) oder 12848°. Diese Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Digitized by Google

	n	$(NaOHAq, nC^6H^6O^6Aq)$	m	$(mNaOHAq, C^6H^6O^6Aq)$
Aconit-säure	$\frac{1}{6}$	6683°	1	12848°
	$\frac{1}{3}$	13038	2	25781
	$\frac{1}{2}$	12890	3	39114
	1	12848	6	40100

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt, dass die Wärmetönung bei der Neutralisation der Aconitsäure sowohl der Säuremenge als der Natronmenge fast proportional wächst, bis das normale (dreibasische) Salz gebildet ist, d. h. bis 3 Molecüle Natronhydrat auf 1 Molecül Aconitsäure reagiren; die Wärmetönung ist dann:

$$(3\,NaOHAq, C^6H^6O^6Aq) = 39114°.$$

Ferner zeigt sich, dass eine Vermehrung der Säuremenge über die zur Bildung des normalen Salzes nöthige Menge hinaus eine Verminderung der Wärmetönung hervorbringt.

Die Aconitsäure verhält sich also bei der Neutralisation mit Natronhydrat ganz wie die Weinsäure, die Oxalsäure und die Aepfelsäure, nur dass der dreibasische Charakter der Aconitsäure das Verhältniss von 3 Molecülen Natronhydrat auf 1 Molecül Säure für die Bildung des normalen Salzes erfordert.

2. Citronensäure.

In den folgenden Versuchen wurde 1 Molecül Citronensäure mit 1, 2 und 3 Molecülen Natronhydrat in wässriger Lösung zusammengebracht, ferner normales citronensaures Natron mit einem Ueberschuss von Natronhydrat gemischt. Die Formel zur Berechnung der Versuche ist dieselbe wie oben, und $p = 8$ Grm.

Digitized by Google

	$(NaOHAq, C^6H^8O^7Aq)$		$(2\,NaOHAq, C^6H^8O^7Aq)$
A	$\frac{1}{24}(C^6H^8O^7 + 600H^2O)$		$\frac{1}{10}(NaOH + 200H^2O)$
B	$\frac{1}{24}(NaOH + 600H^2O)$		$\frac{1}{20}(C^6H^8O^7 + 600H^2O)$
a, b, s	$a = b = 450,\ s = \frac{1}{24}$		$a = 360,\ b = 540,\ s = \frac{1}{20}$
No.	527	528	529
T	18,5	18,5	18,6
t_a	17,948	17,995	18,260
t_b	18,430	18,145	18,200
t_c	18,770	18,655	19,625
R	12615°	12729°	25445°
	12672°		

	$(3\,NaOHAq, C^6H^8O^7Aq)$		$(Na^3C^6H^5O^7Aq, 3\,NaOHAq)$	
A	$\frac{1}{24}(C^6H^8O^7 + 600H^2O)$		$\frac{1}{12}(NaOH + 200H^2O)$	
B	$\frac{1}{8}(NaOH + 200H^2O)$		$\frac{1}{36}(Na^3C^6H^5O^7 + 1200H^2O)$	
a, b, s	$a = b = 450,\ s = \frac{1}{24}$		$a = 300,\ b = 600,\ s = \frac{1}{36}$	
No.	530	531	532	533
T	18,5	18,5	18,9	18,9
t_a	18,415	18,420	18,660	18,620
t_b	18,662	18,485	18,210	18,095
t_c	20,325	20,245	18,440	18,355
R	38919°	39045°	2658°	2828°
	38982°		2743°	

Aus diesen Versuchen folgt nun die Neutralisationswärme der Citronensäure für verschiedene Verhältnisse zwischen Säure und Basis; dieselbe ist in der folgenden Tabelle enthalten.

Digitized by Google

	n	$(NaOHAq, nC^6H^8O^7Aq)$	m	$(mNaOHAq, C^6H^8O^7Aq)$
Citronensäure	$\frac{1}{6}$	6954^c	1	12672^c
	$\frac{1}{3}$	12994	2	25445
	$\frac{1}{2}$	12722	3	38982
	1	12672	6	41725

Eine Vergleichung dieser Zahlen mit denjenigen, welche in der oben für die Aconitsäure aufgestellten Tabelle enthalten sind, zeigt, dass die correspondirenden Werthe fast identisch sind, und dass deshalb die Aconitsäure und die Citronensäure sich in Bezug auf ihre Neutralisationsphänomene völlig übereinstimmend verhalten.

IV.

Allgemeine Resultate.

Die Neutralisationsphänomene der hier besprochenen organischen Säuren sind sehr einfacher Art; denn bei allen ist die Wärmeentwicklung der Neutralisation sehr annähernd der reagirenden Natronmenge proportional, bis diese diejenige Grösse erreicht, welche der Basicität der Säure entspricht.

Wenn freie Säure zum normalen Salze derselben hinzugefügt wird und demnach saure Salzlösungen gebildet werden, zeigt sich bei fast allen mehrbasischen Säuren (mit Ausnahme der Bernsteinsäure) eine Wärmeabsorption, die am grössten für die Oxalsäure ist. Dagegen scheinen einbasische Säuren keine bemerkenswerthe Wärmetönung bei der Reaction auf ihre normalen Salze hervorzubringen.

Die numerischen Werthe der Neutralisationswärme der besprochenen Säuren sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Digitized by Google

(nNaOHAq, QAq)

Name	Q	$n=1$	$n=2$	$n=3$
Ameisensäure	CHO.OH	13450°		
Essigsäure	$C_2H_3O.OH$	13400		
Propionsäure	$C_3H_5O.OH$	13480		
Aethylschwefelsäure	$C_2H_5.SO_3.OH$	13460		
Monochloressigsäure	$C_2H_2Cl.OH$	14280		
Dichloressigsäure	$C_2HCl_2.OH$	14830		
Trichloressigsäure	$C_2Cl_3.OH$	13920		
Oxalsäure	$C_2O_2.O_2H_2$	13840°	28280°	
Bernsteinsäure	$C_4H_4O_2.O_2H_2$	12400	24160	
Aepfelsäure	$C_4H_4O_3.O_2H_2$	13040	26170	
Weinsäure	$C_4H_4O_4.O_2H_2$	12440	25310	
Aconitsäure	$C_6H_3O_3.O_3H_3$	12850	25780	39110°
Citronensäure	$C_6H_5O_4.O_3H_3$	12670	25440	38980

Das Verhalten der einbasischen und zweibasischen organischen Säuren ist ganz demjenigen der anorganischen Säuren ähnlich; indessen durchaus anders verhält es sich mit den dreibasischen Säuren.

Die Neutralisationsphänomene der Aconitsäure und der Citronensäure sind von denen der Orthophosphorsäure und der Arsensäure ganz verschieden. Die folgende Tabelle enthält die Wärmemenge, welche bei der Reaction von 1 Molecül Natronhydrat auf n Molecüle der Säuren entwickelt wird; Q bezeichnet das Molecül der Säure.

(NaOHAq, $n\,Q$Aq)

n	Aconitsäure	Citronensäure	Phosphorsäure	Arsensäure
$\frac{1}{6}$	6683°	6954°	5880°	6233°
$\frac{1}{3}$	13038	12994	11343	11972
$\frac{1}{2}$	12890	12722	13539	13790
1	12848	12672	14829	14994
2	—	—	14658	14724

Eine Vergleichung dieser Zahlen zeigt, dass das Maximum der Wärmeentwicklung für die Aconitsäure und die Citronensäure

Digitized by Google

schon erreicht wird, wenn $^1/_3$ Molecül Säure auf 1 Molecül Natronhydrat reagirt; für die Phosphorsäure und die Arsensäure erreicht die Wärmeentwicklung erst ein Maximum bei 1 Molecül Säure auf 1 Molecül Natronhydrat. Die beistehende graphische Darstellung (Fig. 1) der Wärmetönung zeigt deutlich das verschiedene Verhalten der genannten Säuren. Die Anzahl der Säuremolecüle (n) sind als Abscissen und die Wärmeentwicklungen als Ordinaten genommen. Es ist AC die Curve für die Citronensäure und AP diejenige für die Phosphorsäure. Ein Blick auf die Figur zeigt sogleich, dass die beiden Functionen einem ganz verschiedenen Gesetz gehorchen.

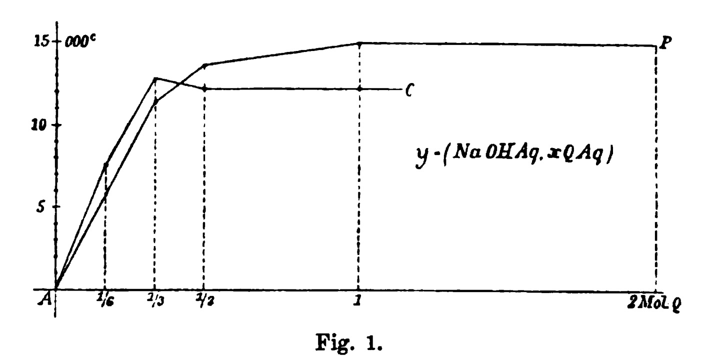


Fig. 1.

Zur Vergleichung der Wärmeentwicklung, welche durch die Reaction von einem Molecül der Säure auf verschiedene Mengen Natronhydrat entwickelt wird, dient die folgende Tabelle.

$(m\text{NaOHAq}, Q\text{Aq})$

m	Aconitsäure	Citronensäure	Phosphorsäure	Arsensäure
½	—	—	7329^c	7362^c
1	12848^c	12672^c	14829	14994
2	25781	25445	27078	27580
3	39114	38982	34029	35916
6	40100	41725	35280	37400

Die von der Aconitsäure und der Citronensäure entwickelte Wärmemenge ist für 1 und 2 Molecüle Natronhydrat bedeutend geringer als diejenige, welche die beiden anderen Säuren entwickeln;

Digitized by Google

vom dritten Molecüle Natronhydrat an ändert sich aber das Verhältniss, und die erstgenannten Säuren zeigen dann eine bedeutend grössere Wärmeentwicklung als die beiden letzteren. Beistehende Fig. 2 giebt eine graphische Darstellung dieser Wärmetönung für Citronensäure und Phosphorsäure; ersterer entspricht die Linie *AC*, letzterer die Linie *AP*.

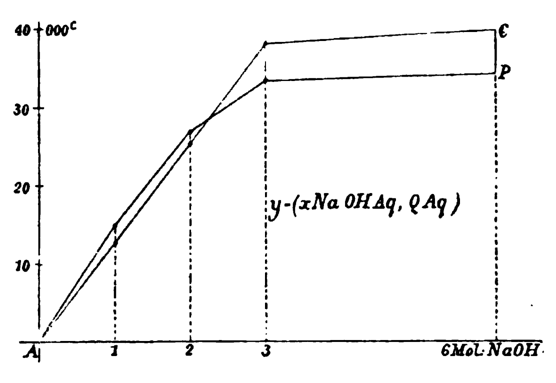


Fig. 2.

Aus den Zahlen der letzten Tabelle folgt ferner die Wärmemenge, welche das erste, zweite und dritte Molecül Natronhydrat bei der Neutralisation der Säure entwickeln.

Natronhydrat	Aconitsäure	Citronensäure	Phosphorsäure	Arsensäure
1. Mol.	12848°	12672°	14829°	14994°
2. „	12933	12773	12249	12586
3. „	13333	13537	6951	8336
4., 5. und 6 Mol.	986	2743	1251	1484
Summa	40100	41725	35280	37400

Mit einem Molecül Aconitsäure oder Citronensäure entwickelt das erste, zweite und dritte Molecül Natronhydrat annähernd dieselbe, aber doch vom ersten bis zum dritten Molecül etwas steigende Wärmemenge. Dagegen entwickelt ein Molecül Phosphorsäure oder Arsensäure mit dem ersten Molecül Natronhydrat eine grössere Wärmemenge als mit dem zweiten, und mit diesem eine weit grössere Wärmemenge als mit dem dritten Molecül Natronhydrat.

Digitized by Google

Hieraus folgt, dass die Constitution der Aconitsäure und der Citronensäure einerseits, der Phosphorsäure und der Arsensäure andererseits eine verschiedene ist, was auch mit den chemischen Ansichten durchaus übereinstimmt.

Die Citronensäure und die Aconitsäure sind wohl charakterisirte dreibasische Säuren; die drei Atome von basischem Wasserstoff, welche das Hydrat enthält, haben alle denselben Werth und lassen sich gleich leicht durch Metall ersetzen; deshalb ist die Wärmeentwicklung, welche bei der successiven Reaction der drei Molecüle Natronhydrat entsteht, nahezu dieselbe. Bei der Orthophosphorsäure und der Arsensäure ist dies nicht der Fall, in diesen Säuren haben die drei Atome des basischen Wasserstoffs nicht denselben Werth, zwei Atome lassen sich weit leichter als das dritte Atom durch Metall ersetzen. Diese Säuren sind demnach eher als zweibasisch-dreiatomige Säuren zu betrachten; die Wärmeentwicklung, welche bei der Reaction der beiden ersten Natronmolecüle entsteht, ist deshalb nicht sehr verschieden, dagegen ist die Wärmeentwicklung des dritten Molecüls Natronhydrat bedeutend geringer. Bekanntlich zeigt die Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons eine schwach alkalische Reaction, obgleich dasselbe nur zwei Molecüle Natronhydrat enthält; von einer eigentlichen Neutralisation durch das dritte Molecül kann demnach nicht die Rede sein.

V.

Avidität der organischen Säuren.

Die Avidität einiger dieser Säuren habe ich zu bestimmen versucht. Wie ich schon früher näher dargelegt habe, wurde die Wärmetönung der entgegengesetzten Reactionen, der Säure auf schwefelsaures Natron und der Schwefelsäure auf das Natronsalz der respectiven Säure, bestimmt. Die Differenz dieser beiden Wärmetönungen sollte dann der Differenz der Neutralisationswärmen der beiden Säuren gleich sein. Indessen ist die Uebereinstimmung dieser beiden Differenzen für die organischen Säuren nicht so vollständig, wie ich sie für die früher besprochenen Säuren gefunden habe. Die Ursache liegt wahrscheinlich darin, dass die Säuren, deren

Digitized by Google

Avidität durchgehends gering ist, eine gewisse Trägheit bei der Zersetzung zeigen, so dass die Zersetzung in den beiden Fällen nicht dieselbe Grenze erreicht. Die Differenzen der die beiden entgegengesetzten Reactionen begleitenden Wärmetönungen ist nämlich geringer als die Differenz der Neutralisationswärme der beiden Säuren, was darauf hindeutet, dass die Zersetzung in den beiden Fällen nicht so vollständig wird, dass die beiden Flüssigkeiten als identisch angesehen werden könnten.

Die Zusammensetzung der benutzten Lösungen war in den Versuchen No. 534—541 $SO_4H_2 + 300H_2O$, $Na_2SO_4 + 300H_2O$, und für die übrigen Körper ebenfalls 300 Mol. Wasser für ein einem Mol. SO_4H_2 äquivalentes Gewicht des Körpers.

Die Berechnung dieser Versuche geschieht nach der gewöhnlichen Formel, indem $a = b = 450$ Grm., $p = 13$ Grm. und $q = 0$ zu setzen ist.

Die in den Versuchen No. 542 und 543 benutzte Lösung von schwefelsaurem Natron enthielt dagegen 250 Mol. Wasser auf 1 Mol. Salz; diejenige der Säuren enthielt 150 Mol. Wasser auf je 2 Molecüle der Säure. Bei der Berechnung dieser Versuche ist $a = 337{,}5$ und $b = 562{,}5$ Grm. zu setzen, ferner $p = 8$ Grm. und $q = 0$.

(QAq, SO^4H^2Aq)

No.	Q	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		°	°	°	°			
534	2 Mol. essigsaures Natron	20,1	20,410	20,010	20,610	378°	$\frac{1}{12}$	4536°
		20,1	20,255	19,845	20,450	378		
535	1 Mol. oxalsaures Natron	19,8	20,285	20,030	20,228	78	$\frac{1}{12}$	972
		19,7	20,270	19,560	19,990	84		

No.	Q	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0			
536	1 Mol. weinsaures Natron	19,7	19,800	19,827	20,225	387°	$\frac{1}{12}$	4680°
		19,7	19,210	19,173	19,610	393		
537	$\frac{2}{3}$ Mol. citronensaures Natron	20,0	19,295	19,848	20,000	400	$\frac{1}{12}$	4812
		20,0	19,238	19,615	19,858	403		
			(Na^2SO^4Aq, QAq)					
538	2 Mol. Essigsäure	20,2	21,310	20,000	20,615	— 28	$\frac{1}{12}$	— 300
		20,2	20,910	19,953	20,400	— 22		
539	1 Mol. Oxalsäure	21,5	21,765	21,350	21,380	—159	$\frac{1}{12}$	— 1890
		21,5	21,725	21,245	21,310	—156		
540	1 Mol. Weinsäure	21,4	22,170	20,828	21,420	— 63	$\frac{1}{12}$	— 750
		21,4	22,110	21,810	21,890	— 62		
541	$\frac{2}{3}$ Mol. Citronensäure	20,3	20,455	19,970	20,150	— 54	$\frac{1}{12}$	— 648
		20,3	20,440	19,995	20,155	54		
542	2 Mol. Monochloressigsäure	18,6	18,730	18,972	18,755	—115	$\frac{1}{8}$	— 911
		18,6	18,720	18,885	18,700	—113		
543	2 Mol. Trichloressigsäure	18,6	18,970	18,805	18,533	—303	$\frac{1}{8}$	— 2387
		18,6	19,035	18,150	18,155	—294		

Digitized by Google

Aus den Resultaten dieser Versuche berechnet man nun in bekannter Art die Grösse der Zersetzung; für einige derselben ist sie gering und lässt sich deshalb nur mit geringer Annäherung berechnen. Dieses gilt für Essigsäure, Citronensäure und Weinsäure, wo die Grösse der Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch eine äquivalente Säuremenge nur 6,9 und 9 Proc. beträgt. Wenn dagegen Monochloressigsäure, Oxalsäure oder Trichloressigsäure auf eine äquivalente Menge schwefelsaures Natron reagiren, so beträgt die Zersetzung beziehungsweise 15,5, 33 und 42 Procent des Salzes.

Bezeichnet man die Grösse der Zersetzung in Procenten mit p, so ist die Avidität der Säure mit derjenigen der Schwefelsäure als Einheit verglichen

$$n = \frac{p}{100 - p},$$

und wenn diese mit 0,49 multiplicirt wird, so erhält man die Avidität der Säure mit derjenigen der Chlorwasserstoffsäure als Einheit verglichen; denn 0,49 ist die Avidität der Schwefelsäure für die letztgenannte Einheit. Die Versuche führen nun zu den folgenden Resultaten:

Säure	Avidität	
	Schwefelsäure = 1	Chlorwasserstoffsäure = 1
Trichloressigsäure	0,72	0,36
Oxalsäure	0,49	0,24
Monochloressigsäure	0,18	0,09
Weinsäure	0,10	0,05
Citronensäure	0,10	0,05
Essigsäure	0,06	0,03

Diese Resultate werden im nächsten Abschnitte mit der Avidität anderer Säuren verglichen werden; hier hebe ich nur die bedeutende Erhöhung der Avidität der Essigsäure durch Substitution des Wasserstoffs durch Chlor hervor; während die Essigsäure eine nur sehr geringe Avidität besitzt, beträgt diese für die Trichloressigsäure fast drei Viertel derjenigen der Schwefelsäure.

Digitized by Google

Die Resultate der Untersuchung über die Neutralisationsphänomene der Säuren.

In den vorhergehenden sieben Abschnitten habe ich meine Untersuchungen über die Neutralisationsphänomene einer grossen Anzahl von Säuren mitgetheilt. Im Ganzen habe ich 45 Säuren, nämlich 31 anorganische und 14 organische, aus den verschiedenen Gebieten der Chemie untersucht; die Hauptresultate dieser Untersuchungen werde ich jetzt tabellarisch zusammenstellen und eingehender besprechen. Man wird sich erinnern, dass die Versuche durchgängig so ausgeführt sind, dass wässrige, stark verdünnte Lösungen der Säuren mit ebenfalls stark verdünnten Lösungen von Natronhydrat in verschiedenen Verhältnissen gemischt wurden, um die Abhängigkeit der Wärmeentwicklung von der relativen Menge der Säure und der Basis näher zu untersuchen. Für die meisten Säuren ist die Reactionswärme für drei verschiedene Fälle gemessen, für das eigentliche Aequivalentverhältniss zwischen Säure und Basis, für einen Ueberschuss an Säure und für einen Ueberschuss an Basis. Mehrere Säuren erforderten eine noch ausgedehntere Versuchsreihe. Meine Untersuchungen unterscheiden sich dadurch von den älteren, dass diese grösstentheils nur die Neutralisationswärme der normalen Salze enthalten, woraus keine Auskunft bezüglich der Basicität der Säuren hervorgeht.

Die Concentration meiner Lösungen ist gewöhnlich diejenige, dass jedes Molecül Natronhydrat oder eine äquivalente Menge Säure 200 Molecüle Wasser zur Auflösung enthält; das gebildete Salz demnach 400 Molecüle Wasser. Die Temperatur liegt in der Regel zwischen 18° und 20° C.

Digitized by Google

Die numerischen Resultate sind unten in zwei Tabellen zusammengestellt, von denen die erste die eigentliche Neutralisationswärme der Säuren bei der Bildung der normalen Natronsalze enthält und zwar auf ein Molecül der Säure berechnet. Die zweite Tabelle enthält die Wärmeentwicklung für verschiedene Verhältnisse zwischen Säure und Basis, insofern die normale Neutralisationswärme sich durch einen Ueberschuss von Säure oder Basis wesentlich ändert, oder wenn die Wärmeentwicklung nicht der Natronmenge proportional ist.

Die Grösse der Molecüle ist die gewöhnlich angenommene, z. B. HCl, H_2S, B_2O_3, PH_3O_4, $P_2H_4O_7$ u. s. w. Als Einheit der Atomzahlen gilt H = 1 Grm.; die Wärmeeinheit ist die Grammcalorie, und das Resultat bezeichnet die Anzahl Wärmeeinheiten, welche den durch die Reactionsformel bezeichneten Quantitäten entsprechen; z. B.

$$(NaOHAq, HClAq) = 13740^c$$

sagt aus, dass 1 Molecül Natronhydrat und 1 Molecül Chlorwasserstoffsäure, beide in stark verdünnter wässriger Lösung, bei ihrer Reaction 13740 Wärmeeinheiten entwickeln, und zwar bei der Temperatur von 18—20° C.

I. Neutralisationswärme normaler Natronsalze.

A. Einbasische Säuren.

Name der Säure	Q	(NaOHAq, QAq)
a. Anorganische Säuren:		
1. Fluorwasserstoffsäure	H.Fl	16270^c
2. Chlorwasserstoffsäure	H.Cl	13740
3. Bromwasserstoffsäure	H.Br	13750
4. Jodwasserstoffsäure	H.J	13680
5. Schwefelwasserstoffsäure	H.SH	7740
6. Unterchlorige Säure	H.ClO	9980
7. Chlorsäure	$H.ClO_3$	13760
8. Bromsäure	$H.BrO_3$	13780
9. Jodsäure	$H.JO_3$	13810
10. Salpetersäure	$H.NO_3$	13680

Digitized by Google

Name der Säure	Q	(NaOHAq, QAq)
11. Metaphosphorsäure	$H.PO_3$	14380°
12. Unterphosphorige Säure	$H.PH_2O_2$	15160
13. Ueberchlorsäure	$H.ClO_4$	14080
b. Organische Säuren:		
14. Cyanwasserstoffsäure	$H.CN$	2770
15. Ameisensäure	$H.CHO_2$	13450
16. Essigsäure	$H.C_2H_3O_2$	13400
17. Propionsäure	$H.C_3H_5O_2$	13480
18. Aethylschwefelsäure	$H.C_2H_5.SO_4$	13460
19. Monochloressigsäure	$H.C_2H_2ClO_2$	14280
20. Dichloressigsäure	$H.C_2HCl_2O_2$	14830
21. Trichloressigsäure	$H.C_2Cl_3O_2$	13920

B. Zweibasische Säuren.

Name der Säure	Q	(2NaOHAq, QAq)
a. Anorganische Säuren:		
22. Fluorsiliciumwasserstoff-säure	$H_2.SiFl_6$	26620°
23. Chlorplatinwasserstoff-säure	$H_2.PtCl_6$	27220
24. Schwefelsäure	$H_2.SO_4$	31380
25. Selensäure	$H_2.SeO_4$	30390
26. Chromsäure	$H_2.CrO_4$	24720
27. Schweflige Säure	$H_2.SO_3$	28970
28. Selenige Säure	$H_2.SeO_3$	27020
29. Unterschwefelsäure	$H_2.S_2O_6$	27070
30. Ueberjodsäure	$H_2.JH_3O_6$	26590
31. Arsenige Säure	$H_2.As_2O_4$	13780
32. Phosphorige Säure	$H_2.PHO_3$	28450
33. Kohlensäure	$H_2.CO_3$	20180
34. Borsäure	$H_2.B_2O_4$	20010
35. Kieselsäure	$H_2.SiO_3$	5230
36. Zinnsäure	$H_2.SnO_3$	9570

Digitized by Google

Name der Säure	Q	(2NaOHAq, QAq)
a. Organische Säuren:		
37. Oxalsäure	$H_2 . C_2O_4$	28280^c
38. Bernsteinsäure	$H_2 . C_4H_4O_4$	24160
39. Aepfelsäure	$H_2 . C_4H_4O_5$	26170
40. Weinsäure	$H_2 . C_4H_4O_6$	25310

C. Dreibasische Säuren.

Name der Säure	Q	(3NaOHAq, QAq)
a. Anorganische Säuren:		
41. Phosphorsäure	$H_3 . PO_4$	34030^c
42. Arsensäure	$H_3 . AsO_4$	35920
b. Organische Säuren:		
43. Aconitsäure	$H_3 . C_6H_3O_6$	39110
44. Citronensäure	$H_3 . C_6H_5O_7$	38980

D. Vierbasische Säuren.

Name der Säure	Q	(4NaOHAq, QAq)
45. Paraphosphorsäure	$H_4 . P_2O_7$	52740^c

II. Wärmeentwicklung bei der Bildung saurer und basischer Salze.

Q	*n*	(*n*NaOHAq, QAq)	*m*	(NaOHAq, *m*QAq)
a. Einbasische Säuren:				
H.Fl	1	16272^c	1	16272^c
	2	—	2	15984
H.SH	1	7738	1	7738
	2	7802		—

Q	n	(nNaOHAq, QAq)	m	(NaOHAq, m QAq)
$H.JO_3$	1	13808[c]	1	13808[c]
	2	14416	2	14000
$H.PH_2O_2$	$\frac{1}{2}$	7695	$\frac{1}{2}$	7637
	1	15160	1	15160
	2	15275	2	15390
$H.PO_3$	$\frac{1}{2}$	7104	$\frac{1}{3}$	5500
	1	14376	$\frac{1}{2}$	8192
	2	16384	1	14376
	3	16500	2	14208
b. Zweibasische Säuren:				
$H_2.SO_4$	$\frac{1}{2}$	7193	$\frac{1}{4}$	7842
	1	14754	$\frac{1}{2}$	15689
	$\frac{4}{3}$	20077	$\frac{3}{4}$	15058
	2	31378	1	14754
	4	31368	2	14386
$H_2.SeO_4$	1	14764	$\frac{1}{2}$	15196
	2	30392	1	14764
$H_2.CrO_4$	1	13134	$\frac{1}{4}$	6291
	2	24720	$\frac{1}{2}$	12360
	4	25164	1	13134
$H_2.SO_3$	1	15870	$\frac{1}{4}$	7332
	2	28968	$\frac{1}{2}$	14484
	4	29328	1	15870
$H_2.SeO_3$	1	14772	$\frac{1}{4}$	6872
	2	27024	$\frac{1}{2}$	13512
	4	27484	1	14772
$H_2.JH_3O_6$	1	5150	$\frac{1}{5}$	6410
	$\frac{3}{2}$	16520	$\frac{1}{3}$	9910
	2	26590	$\frac{2}{5}$	11290
	$\frac{5}{2}$	28230	$\frac{1}{2}$	13300
	3	29740	$\frac{2}{3}$	11010
	5	32040	1	5150

Digitized by Google

Q	n	(nNaOHAq, QAq)	m	(NaOHAq, mQAq)
$H_2 . As_2O_4$	1	7300[c]	$\frac{1}{4}$	3895[c]
	2	13780	$\frac{1}{3}$	5023
	3	15070	$\frac{1}{2}$	6890
	4	15580	1	7300
$H_2 . PHO_3$	$\frac{1}{2}$	7428	$\frac{1}{3}$	9647
	1	14832	$\frac{1}{2}$	14244
	2	28448	1	14832
	3	28940	2	14856
$H_2 . CO_3$	1	11016	$\frac{1}{4}$	5148
	2	20184	$\frac{1}{2}$	10092
	4	20592	1	11016
$H_2 . B_2O_4$	$\frac{1}{3}$	4524	$\frac{1}{6}$	3440
	$\frac{1}{2}$	6434	$\frac{1}{3}$	6820
	1	11101	$\frac{1}{2}$	10005
	$\frac{6}{5}$	12835	$\frac{2}{3}$	10307
	$\frac{3}{2}$	15460	$\frac{5}{6}$	10696
	2	20010	1	11101
	3	20460	2	12869
	6	20640	3	13573
$H_2 . SiO_3$	$\frac{1}{3}$	2652	$\frac{1}{4}$	1353
	$\frac{1}{2}$	3241	$\frac{1}{2}$	2615
	$\frac{2}{3}$	3555	$\frac{3}{4}$	3548
	1	4316	1	4316
	$\frac{4}{3}$	4731	$\frac{3}{2}$	5332
	2	5230	2	6483
	4	5412	3	7956
$H_2 . C_2O_4$	$\frac{1}{2}$	6904	$\frac{1}{4}$	7125
	1	13844	$\frac{1}{2}$	14139
	2	28278	1	13844
	4	28500	2	13808
$H_2 . C_4H_4O_4$	1	12400	$\frac{1}{4}$	6096
	2	24156	$\frac{1}{2}$	12078
	4	24384	1	12400

Digitized by Google

Q	n	(nNaOHAq, QAq)	m	(NaOHAq, mQAq)
$H_2 . C_4H_4O_5$	1	13035°	¼	6688°
	2	26168	½	13084
	4	26752	1	13035
$H_2 . C_4H_4O_6$	1	12442	⅓	8615
	2	25314	½	12657
	3	25845	1	12442
c. Drei- und vierbasische Säuren:				
$H_3 . PO_4$	½	7329	⅙	5880
	1	14829	⅓	11343
	2	27078	½	13539
	3	34029	1	14829
	6	35280	2	14658
$H_3 . AsO_4$	½	7362	⅙	6233
	1	14994	⅓	11972
	2	27580	½	13790
	3	35916	1	14994
	6	37400	2	14724
$H_3 . C_6H_3O_6$	1	12848	⅙	6683
	2	25781	⅓	13038
	3	39114	½	12890
	6	40100	1	12848
$H_3 . C_6H_5O_7$	1	12672	⅙	6954
	2	25445	⅓	12994
	3	38982	½	12722
	6	41725	1	12672
$H_4 . P_2O_7$	1	14376	⅙	9080
	2	28644	¼	13184
	4	52738	½	14322
	6	54480	1	14376

Digitized by Google

Rückblick auf die Hauptresultate der Untersuchung.

Die Hauptresultate der Untersuchung lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1) Wenn ein Molecül Natronhydrat in wässriger Lösung auf eine Säure reagirt, so ist die Wärmeentwicklung sehr nahe proportional der Säuremenge, bis diese 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ Molecül beträgt, je nachdem die Säure eine ein-, zwei-, drei- oder vierbasische ist; wenn aber die Säuremenge die zur Bildung des normalen Salzes nöthige Menge übersteigt, so zeigt sich ein Unterschied zwischen den Säuren, indem je nach der Constitution derselben die durch den Ueberschuss der Säure hervorgebrachte Wärmetönung entweder Null, positiv oder negativ wird.

2) Wenn ein Molecül einer Säure in wässriger Lösung auf Natronhydrat reagirt, so steigt die Wärmeentwicklung in den meisten Fällen annähernd proportional der Natronmenge, bis diese 1, 2, 3 oder 4 Molecüle Natronhydrat beträgt, je nachdem die Säure eine ein-, zwei-, drei- oder vierbasische ist; wird aber die Menge des Natrons über diese Grösse hinaus vermehrt, so tritt keine bedeutende Aenderung in der Wärmetönung mehr hervor.

Wesentliche Abweichungen von diesen Regeln bilden nur Ueberjodsäure, Orthophosphorsäure, Arsensäure, Kieselsäure und theilweise Borsäure und Kohlensäure, worüber unten Näheres.

3) Wenn auf anderem Wege die Grösse des Molecüls bestimmt worden ist, lässt sich durch diese Art der Untersuchung unzweifelhaft die Basicität der Säure, wenn sie überhaupt eine solche besitzt, bestimmen.

4) Auf diesem Wege findet man, dass die Schwefelwasserstoffsäure eine einbasische ist, deren Formel als H.SH aufgefasst werden muss; denn das zweite Atom Wasserstoff lässt sich in wässriger Lösung nicht durch Natrium ersetzen. Dieses zuerst etwas befremdende Resultat zeigt sich bei näherer Betrachtung als ein mit

Digitized by Google

den neueren Ansichten der Chemie vollständig übereinstimmendes, welches einerseits das Verhalten der Säure vollständig erklärt und anderseits eine wesentliche Stütze für die Theorie des Hydroxyls enthält; denn die grosse Analogie zwischen dem Schwefel und dem Sauerstoff deutet mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass dann die Formel des Wassers H.OH sein muss, und dass das Wasser als eine einbasische Säure zu betrachten ist. Ferner folgt, dass die sogenannten neutralen Schwefelmetalle, z. B. Na_2S, nicht in verdünnter wässriger Lösung existiren, ebensowenig wie die entsprechenden Oxyde (Na_2O), und dass als normale in Wasser lösliche Salze dieser Säure die sogenannten Sulfhydrate, wie Na.SH, Ba.2SH und Mg.2SH, zu betrachten sind.[1])

5) Wenn das Molecül der Ueberjodsäure durch die Formel JO_6H_5 gegeben wird, so muss die Säure als zweibasisch betrachtet werden; das normale Natronsalz entspricht der Formel $Na_2JO_6H_3$, denn die Wärmetönung bei der Reaction eines Molecüls Natronhydrat auf die Säure steigt proportional der Säuremenge, bis diese ½ Molecül wird und hat dann ihr Maximum erreicht. Höchst eigenthümlich ist die äusserst geringe Wärmeentwicklung der Bildung des Salzes $NaJO_4$, welches als ein Anhydrid des sauren Salzes $NaH.JO_6H_3$ anzusehen ist; die Reactionswärme beträgt nur 5150° (vergl. die Specialuntersuchung Seite 244 ff.)

6) Auch das Molecül der arsenigen Säure, As_2O_3, hat sich bestimmt als zweibasisch herausgestellt, besitzt aber nur eine geringe Neutralisationswärme; für das normale Natronsalz $Na_2As_2O_4$ beträgt dieselbe nur 13780° oder die Hälfte derjenigen der meisten Säuren. Ebenfalls ist das Molecül Cl_2O in wässriger Lösung zweibasisch; daher die unterchlorige Säure, $HClO$, einbasisch.

7) Da die einbasischen Säuren nur ein durch Natrium vertretbares Wasserstoffatom enthalten, so muss das zweite Molecül Natronhydrat ohne Einwirkung auf das Natriumsalz sein, was durch den Versuch vollständig bestätigt wird. Da ferner die einbasischen Säuren keine sauren Salze bilden, so muss ein Ueber-

---

1) Das Magnesiumsulfhydrat ist löslich in Wasser und bildet sich sehr leicht durch die doppelte Zersetzung äquivalenter Mengen von wässrigen Lösungen von Bariumsulfhydrat und Magnesiumsulfat.

Digitized by Google

schuss von Säure ohne Wirkung auf das Natriumsalz sein, was der Versuch (vergl. Tab. II) ebenfalls bestätigt. Streng genommen zeigt sich fast immer durch das zweite Molecül Säure eine schwache Wärmetönung und war in der Regel eine Wärmeabsorption; aber sie beträgt nur wenige Calorien pro Mille der Neutralisationswärme. Bei der Fluorwasserstoffsäure zeigt sich aber eine Ausnahme, da das zweite Molecül der Säure eine Wärmeabsorption von zwei Procent der Neutralisationswärme hervorbringt. Dieses Verhalten und die Existenz des sauren Fluornatriums machen es zweifelhaft, ob die Fluorwasserstoffsäure den einbasischen Säuren angehört.[1]) Die Zahlen für die Metaphosphorsäure und der unterphosphorigen Säure zeigen freilich auch eine kleine Wärmetönung (etwa 1 Proc.) für das zweite Molecül Säure; da aber die Zahlen für die erstere Säure wegen ihrer grossen Veränderlichkeit sich nicht genau bestimmen lassen, und da die Zahl für zwei Molecüle der letzteren Säure zufälligerweise nur durch einen Versuch bestimmt worden ist, so lege ich kein Gewicht auf diese Abweichung. Für die Fluorwasserstoffsäure ist die Abweichung aber genügend constatirt.

8) Die zweibasischen Säuren, welche zwei durch Natrium vertretbare Wasserstoffatome enthalten, lassen sich nach der Wärmemenge, welche das erste und zweite Molecül Natronhydrat entwickeln, in mehrere Gruppen theilen.

Die erste Gruppe umfasst die zweibasischen Wasserstoffsäuren, nämlich die Fluorsiliciumwasserstoffsäure und Chlorplatinwasserstoffsäure, H_2PtCl_6; bei diesen ist kein nennenswerther Unterschied in der Wärmeentwicklung, welche das erste und das zweite Molecül Natronhydrat erzeugen, zu beobachten; sie verhalten sich demnach wie die einbasischen Wasserstoffsäuren, nur dass die Wärmeentwicklung für ein Molecül Säure proportional der Natronmenge bis zum zweiten Molecül Natronhydrat wächst.

Die zweite Gruppe umfasst beispielsweise die Schwefelsäure, Selensäure, Oxalsäure und Weinsäure; bei der Neutralisation dieser Säuren erzeugt das erste Molecül Natron-

---

[1]) Wahrscheinlich ist das Molecül der Fluorwasserstoffsäure als H_2Fl_2 aufzufassen, was auch mit der Untersuchung von Herrn Mallet übereinstimmt (Journal of the Chemical Society 1881, S. 973).

Digitized by Google

hydrat eine geringere Wärmemenge als das zweite; der Unterschied beträgt 430 bis 1880°.

Natron-hydrat	Schwefel-säure	Selensäure	Oxalsäure	Weinsäure
1. Molecül	14750°	14760°	13840°	12440°
2. Molecül	16630	15630	14430	12870

Die dritte Gruppe umfasst die schweflige Säure, selenige Säure, Kohlensäure und Borsäure; bei der Neutralisation dieser Säuren erzeugt das erste Molecül Natronhydrat eine grössere Wärmemenge als das zweite; der Unterschied beträgt 1850 bis 2770°.

Natron-hydrat	Schweflige Säure	Selenige Säure	Kohlensäure	Borsäure
1. Molecül	15870°	14770°	11020°	11100°
2. Molecül	13100	12250	9170	8910

An diese Gruppe schliesst sich die Chromsäure, die phosphorige Säure und, wie es scheint, auch die Bernsteinsäure.

Bei der Reaction der normalen Salze der Säuren der zweiten Gruppe auf die entsprechenden Säuren entsteht, wie man leicht einsehen wird, eine Wärmeabsorption, während die normalen Salze der Säuren der dritten Gruppe bei der entsprechenden Reaction eine Wärmeentwicklung hervorbringen.

9) Die dreibasischen Säuren zeigen ähnliche Verschiedenheiten wie die zweibasischen, indem die Aconitsäure und die Citronensäure sich der zweiten Gruppe, die Arsensäure und die Orthophosphorsäure sich der dritten Gruppe anschliessen. Man hat nämlich:

Natron-hydrat	Aconitsäure	Citronensäure	Arsensäure	Ortho-phosphorsäure
1. Molecül	12850°	12670°	14990°	14830°
2. Molecül	12930	12770	12590	12250
3. Molecül	13330	13540	8340	6950

Digitized by Google

Das zweite oder das dritte Molecül Natronhydrat entwickelt demnach mit der Aconitsäure und der Citronensäure **mehr** Wärme, mit der Arsensäure und der Orthophosphorsäure aber **weniger** Wärme als das erste Molecül. Der Unterschied in der Wärmeentwicklung beim zweiten und dritten Molecül Natronhydrat ist ausserdem sehr gross für die Arsensäure und die Phosphorsäure.

10) Die drei Gruppen, welche ich in der Klasse der zweibasischen Säuren nachgewiesen habe, und von welchen auch zwei sich in der Klasse der dreibasischen Säuren wiederfinden, entsprechen wahrscheinlich drei **verschiedenen Constitutionen der Säuren.** In der That lässt sich für eine zweibasische Säure die Stellung der zwei durch Natrium ersetzbaren Atome Wasserstoff in verschiedener Weise denken. So lässt sich z. B. Schwefelsäurehydrat durch folgende drei Formeln darstellen:

$$SO_4\begin{cases}H\\H\end{cases}\qquad SO_3\begin{cases}OH\\H\end{cases}\qquad SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

Die **erste Formel** dürfte die wahrscheinlichste sein, wenn die Säure eine Wasserstoffsäure wäre; die zweite Formel ist die wahrscheinlichste für eine Säure, deren Anhydrid eine geringe Affinität zum Wasser zeigt, die dritte Formel ist endlich die Formel für eine zweibasische Hydroxylsäure. Die durch die erste Formel ausgedrückte Constitution entspricht wahrscheinlich derjenigen der zweibasischen Wasserstoffsäuren; z. B. der Fluorsiliciumwasserstoffsäure und der Chlorplatinwasserstoffsäure

$$Si\,Fl_6\,.\,\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}\qquad Pt\,Cl_6\,.\,\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}$$

Der **zweiten Formel** entspricht wahrscheinlich die schweflige Säure, selenige Säure, Kohlensäure, arsenige Säure, Chromsäure und Borsäure, von welchen wenigstens die fünf ersten sich leicht in Anhydrid und Wasser spalten, so dass die Hydrate (die eigentliche Säure) für mehrere dieser Säuren kaum dargestellt sind. So wären demnach

$$SO_2\,.\,\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{H}\qquad Se\,O_2\,.\,\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{H}\qquad CO_2\,.\,\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{H}\ \text{u. s. w.}$$

Digitized by Google

die rationellen Formeln dieser Säuren. Auch stimmt dieses ganz mit dem Verhalten der Homologen der Kohlensäure überein wie Glycolsäure und den übrigen Gliedern der Milchsäurereihe, die wohl zweiatomige Säuren sind, aber gewöhnlich als einbasische auftreten, indem das zweite Wasserstoffatom sich nicht leicht durch Natrium, dagegen leicht durch Säure- und Alkoholradicale ersetzen lässt.

Der dritten Formel entspricht dann die Schwefelsäure, Selensäure, Oxalsäure und Weinsäure, deren Formeln dann übereinstimmend mit der gewöhnlichen Annahme die folgenden werden:

$$SO_2 . {}^{OH}_{OH} \qquad SeO_2 . {}^{OH}_{OH} \qquad C_2O_2 . {}^{OH}_{OH} \text{ u. s. w.}$$

Die Analogie der dreibasischen Säuren mit den zweibasischen führt für die Aconitsäure und die Citronensäure zur Formel

$$C_6H_3O_3 . O_3H_3 \text{ und } C_4H_5O_4 . O_3H_3,$$

während die Formeln für die Phosphorsäure und die Arsensäure die folgenden wären:

$$HPO_3 . {}^{OH}_{H} \qquad HAsO_3 . {}^{OH}_{H}$$

wodurch der thermische Unterschied zwischen der Aconitsäure und der Citronensäure einerseits und den Säuren des Phosphors und Arsens anderseits im Einklang mit den herrschenden Ansichten der Chemie sich erklären lässt.

11) Die Kieselsäure ist als zweibasische Säure in den Tabellen aufgeführt, aber sie unterscheidet sich doch bedeutend von den übrigen Säuren dieser Gruppe dadurch, dass ihr ein bestimmter Neutralisationspunkt ganz fehlt. Die Zahlen der Tabelle II zeigen zwar, dass die Wärme, welche ein Molecül der Säure mit wachsender Natronmenge entwickelt, weniger stark wächst, wenn diese zwei Molecüle Natronhydrat überschreitet, und dass die Wärmeentwicklung annähernd proportional der Säuremenge wächst, bis diese $\frac{1}{2}$ Molecül Kieselsäure auf ein Molecül Natronhydrat beträgt. Aber man sieht auch, dass die Zahlen bei weitem nicht mit der Natronmenge proportional wachsen. Aus der Specialuntersuchung Seite 215 ff. geht hervor, dass das Maximum der Wärme, welches ein Molecül Natronhydrat mit

Kieselsäure entwickeln kann, und welches erst für eine unendlich grosse Säuremenge eintreten würde, 13410^c beträgt, während die Wärme für ein halbes Molecül Kieselsäure nur den Werth 2615^c erreicht; ferner dass das Maximum der Wärme, welches durch die Reaction von einem Molecül Kieselsäure auf Natronhydrat entwickelt wird und erst eintritt, wenn die Menge des Natronhydrats unendlich gross wird, nur 6300^c beträgt, während 2 Molecüle Natronhydrat schon 5230^c entwickeln.

12) Die Anomalie in den Neutralisationsphänomenen der Kieselsäure hat sehr wahrscheinlich ihre Ursache in der gleichzeitigen Wirkung des Wassers und der Kieselsäure auf das Natronhydrat. Nach dem oben sub 4 Entwickelten ist das Wasser als eine einbasische Säure und das Natronhydrat als sein Natriumsalz anzusehen. Wenn nun das Natriumsalz (Natronhydrat) gleichzeitig von den beiden Säuren (Wasser und Kieselsäure) angegriffen wird, so theilt sich die Basis zwischen den Säuren nach einem Verhältniss, das von der Avidität der Säuren und ihrer Quantität abhängig ist (siehe Seite 125). Ist die Avidität des Wassers zur Basis sehr gering im Verhältniss zu derjenigen der Säure, so zersetzt die letztere eine annähernd äquivalente Menge Natronhydrat, und die Wärmeentwicklung wird demnach annähernd proportional der Säuremenge, wie es auch annähernd bei allen übrigen Säuren der Fall ist. Ist dagegen die Avidität des Wassers zur Basis eine nicht zu vernachlässigende Grösse im Vergleich mit derjenigen der Säure, so hört die Proportionalität in der Wärmeentwicklung auf, und folgt diese dann einem Gesetze, welches für die theilweise Zersetzung gilt (siehe loco citato). Die Absorption von Wärme, welche stattfindet, wenn eine Lösung von kieselsaurem Natron (und ebenfalls mehrere andere Salzlösungen) mit Wasser verdünnt werden, haben wahrscheinlich zum Theil ihre Ursache in einer durch das Wasser bewirkten theilweisen Zersetzung des Salzes.

13) Die Grösse der Wärmeentwicklung bei der Reaction von einem Mol. Natronhydrat auf ein Mol. Säurehydrat in wässriger Lösung ist sehr verschieden. Die grösste Wärmemenge hat die Fluorwasserstoffsäure (16270); dann kommt die schweflige Säure (15870), die unterphosphorige Säure (15160), die Arsensäure (14990); die verschiedenen Phosphorsäuren, die phosphorige Säure,

Digitized by Google

die selenige Säure, die Selensäure und die Schwefelsäure geben etwa 14800°; geringer ist die Wärmeentwicklung der Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods und der Salpetersäure, Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure u. s. w. (13750); bedeutend geringer diejenige der Borsäure und Kohlensäure (etwa 11000), und die kleinsten Werthe haben Schwefelwasserstoff (Kieselsäure), Cyanwasserstoff und merkwürdigerweise die Ueberjodsäure. Vergleichen wir aber die Wärmeentwicklung, welche ein Molecül Natronhydrat mit der zur Bildung des normalen Salzes nöthigen Säure erzeugt, so ist die Reihenfolge eine etwas andere, aber auch hier tritt der Fluorwasserstoff mit der grössten Wärmeentwicklung (16270) hervor; ihm folgt dann die Schwefelsäure, Selensäure und unterphosphorige Säure 15690 bis 15160°), dann die schweflige Säure, die Metaphosphorsäure, die phosphorige Säure und die Oxalsäure (14480 bis 14140°); so geht es allmählich bis zum Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff und der Kieselsäure hinunter.

14) Die Neutralisationswärme einiger der von mir untersuchten Säuren war schon früher bestimmt worden. Die älteren Untersuchungen zeigen oft bedeutende Differenzen von den von mir gegebenen Zahlen. Besonders abweichend sind die Bestimmungen von Favre und Silbermann (Ann. de chim. et de phys. (3) 37 pag. 494) für die Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, die Salpetersäure und Phosphorsäure, welche um 10 bis 12 Proc. zu hoch sind. Die Ursache liegt sehr wahrscheinlich in den ungenauen Angaben des von ihnen benutzten Quecksilbercalorimeters, und ich zweifle sehr, dass die später mit demselben Apparate gemachten Versuche eine grössere Zuverlässigkeit besitzen. Uebrigens verweise ich bezüglich der Ungenauigkeit der mit dem Quecksilbercalorimeter erhaltenen Resultate auf meine Mittheilung in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin 1869 S. 701, 1871 S. 925, 1872 S. 614.

15) Für etwa den dritten Theil der hier besprochenen Säuren habe ich die Avidität bestimmt. Als Einheit der Avidität dient diejenige der Chlorwasserstoffsäure, und die Zahlen drücken das Verhältniss aus, nach welchem die Basis sich zwischen der fraglichen Säure und der Chlorwasserstoffsäure theilt, wenn von allen drei Körpern gleiche Aequivalente zugegen sind. Die Avidität ändert sich auch mit der Basis, hier sind aber alle Zahlen

Digitized by Google

auf Natronhydrat als Basis bezogen. Wenn nun die Avidität der Schwefelsäure gleich 0,49 ist, so wird demnach 1 Molecül Natronhydrat von 1 Molecül Chlorwasserstoffsäure und ½ Molecül Schwefelsäure bei gleichzeitiger Reaction in wässriger Lösung nach dem Verhältnisse von 1 : 0,49 zwischen der Chlorwasserstoffsäure und der Schwefelsäure vertheilt; etwa ⅔ Molecül verbinden sich also mit ersterer, ⅓ Molecül mit letzterer Säure.

Die folgende Tabelle enthält die auf Natronhydrat als Basis bezogene Avidität der mit Beziehung hierauf untersuchten Säuren:

	Säure	Avidität
1 Mol.	Salpetersäure	1,00
1 „	Chlorwasserstoffsäure	1,00
1 „	Bromwasserstoffsäure	0,89
1 „	Jodwasserstoffsäure	0,79
½ „	Schwefelsäure	0,49
½ „	Selensäure	0,45
1 „	Trichloressigsäure	0,36
1 „	Orthophosphorsäure	0,25
½ „	Oxalsäure	0,24
1 „	Monochloressigsäure	0,09
1 „	Fluorwasserstoffsäure	0,05
½ „	Weinsäure	0,05
⅓ „	Citronensäure	0,05
1 „	Essigsäure	0,03
½ „	Borsäure (B_2O_3)	0,01
½ „	Kieselsäure	0,00
1 „	Cyanwasserstoffsäure	0,00

Die Grösse der Avidität ist demnach sehr verschieden; sie ist am grössten für Salpetersäure und die Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods; etwa halb so gross für die Schwefelsäure und Selensäure, ein Drittel für Trichloressigsäure, ein Viertel für die Phosphorsäure und Oxalsäure. Bei den übrigen Säuren ist die Avidität nur sehr gering und beträgt höchstens einige Procent derjenigen der Chlorwasserstoffsäure. Während dieses bezüglich der organischen Säuren und der Borsäure und Kieselsäure nicht befremdet, ist es sehr merkenswerth, dass die *Fluorwasserstoffsäure nur eine Avidität von 0,05 besitzt, während sie doch von allen Säuren die grösste Neutralisationswärme zeigt.*

Digitized by Google

Wie ich schon früher besprochen habe, findet durchaus keine Verbindung zwischen der Neutralisationswärme und der Avidität statt. Auch steht die Basicität der Säuren in keiner Beziehung zur Avidität; denn die einbasischen Wasserstoffsäuren der Halogene und die Salpetersäure besitzen die grösste, die ebenfalls einbasische Essigsäure und Fluorwasserstoffsäure dagegen eine sehr geringe Avidität.

In der Abhandlung über die partielle Zersetzung, S. 97 ff., ist die relative Avidität der Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure eingehend besprochen worden.

Digitized by Google

Untersuchungen
über
die Neutralisationsphänomene der Basen.

(Aus Pogg. Annal. 1871, Bd. 143, S. 355—396 und S. 488—534.)

Die folgende Untersuchung schliesst sich ganz der vorhergehenden über die Neutralisationsphänomene der Säuren an. Wie dort 45 Säuren in Bezug auf die Neutralisationserscheinungen der Natronsalze untersucht sind, werden hier 42 Basen den Gegenstand der Betrachtung bilden. Eingehender ist das Verhalten dieser Basen gegen Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure behandelt worden, aber auch die Bildung anderer Salze, wie diejenige der Essigsäure, Unterschwefelsäure, Aethylschwefelsäure u. s. w., wird besprochen und allseitig die Natur der einfachen und doppelten Zersetzungen beleuchtet werden.

Die Methode der Untersuchung und der verwendete Apparat sind ganz dieselben, die ich für die früheren Untersuchungen benutzt und Seite 18—22 beschrieben habe; die Bezeichnungen in den Detailangaben sind ebenfalls die nämlichen wie vorher.

Was den Grad der Genauigkeit meiner Versuche anbetrifft, so können alle fünfziffrigen Zahlen wenigstens bis auf 1 Proc. als genau angenommen werden; bei den vierziffrigen Zahlen erstreckt sich die Ungenauigkeit meistens nicht über die beiden letzten Ziffern hinaus. In vielen Fällen ist aber die Genauigkeit grösser, wie die Uebereinstimmung zwischen nach ganz verschiedener Methode bestimmten Zahlen zeigt. Dagegen ist die für die selteneren Erden, wie Lanthan-, Didymoxyd u. s. w. gefundene Neutralisationswärme möglicherweise weniger genau, weil die Untersuchung mit stark

Digitized by Google

verdünnten Lösungen durchgeführt werden musste. Die Concentration meiner Lösungen ist in der Regel so, dass für das Molecül der Salze, die ein zweiatomiges Metall enthalten, die Wassermenge 800 Molecüle oder 14400 Grm. beträgt. Ein Fehler von 0,01 Grad in der Ablesung der Temperatur der Mischung macht demnach 144^c aus, und diese Grösse werden die Abweichungen wohl selten übersteigen. Nur in speciellen Fällen kann eine fünfziffrige Zahl eine geringere Genauigkeit haben, z. B. bei den Bestimmungen der Neutralisationswärme des Strontian- und Kalkwassers, welche Lösungen nicht die gewöhnliche Concentration erreichen können.

Obgleich meine Zahlen in sehr vielen Fällen beträchtlich von denen anderer Forscher abweichen, so bin ich doch davon überzeugt, dass alle Werthe, die wesentlich von den unten mitgetheilten verschieden sind, als ungenau anzusehen sind.

Diese über 300 calorimetrische Versuche umfassende Arbeit zerfällt in 7 Hauptabschnitte:

A. Alkalien oder alkalische Erden: Lithion, Natron, Kali, Thalliumoxydul, Baryt, Strontian und Kalk, sowie auch Ammoniak.

B. Basen der Magnesiagruppe: Magnesia, Mangan-, Nickel-, Kobalt- und Eisenoxydul, Kadmium-, Zink- und Kupferoxyd.

C. Sesquioxyde: Beryllerde, Thonerde, Chromerde und Eisenoxyd.

D. Oxyde der seltneren Metalle: Lanthan, Cerium Didym, Yttrium und Erbium.

E. Wasserfreie Basen: Bleioxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd und Silberoxyd.

F. Organische Basen: Aethylamin, Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Tetramethylammoniumhydrat, Triäthylsulfinhydrat, Platodiaminhydrat, Anilin, Toluidin, Hydroxylamin, Methylchininhydrat, Triäthylstibinoxyd und Harnstoff.

G. Tabellarische Zusammenstellung der wichtigsten numerischen Werthe.

Digitized by Google

A. Lithion, Natron, Kali, Thalliumoxydul, Baryt, Strontian, Kalk und Ammoniak.

1. Neutralisation durch Schwefelsäure.

Da die Basen dieser Gruppe alle in Wasser löslich sind, so lässt sich die Neutralisationswärme direkt durch Mischen wässriger Lösungen der Basen und der Säuren bestimmen. Die Concentration der verwendeten Lösungen war für Lithion, Natron, Kali, Baryt und Ammoniak eine solche, dass 7200 Grm. oder 400 Molecüle Wasser zwei Atome Lithium, Natrium, Kalium, zwei Molecüle Ammoniak und ein Atom Baryum (H = 1 Grm.) enthielten, und ebenfalls kommen auf ein Molecül der zweibasischen Säuren oder zwei Molecüle der einbasischen Säuren 400 Molecüle Wasser, so dass in allen diesen Fällen eine gleich grosse Wassermenge gleiche Aequivalente enthielt. Nur die Lösungen des Strontians und Kalks mussten wegen der Schwerlöslichkeit der Hydrate in grösserer Verdünnung angewendet werden, und ebenfalls ist die Lösung des Thalliumoxyduls mehr verdünnt, weil mir damals kein grösseres Quantum zu Gebote stand. Ferner ist zu bemerken, dass in den Neutralisationsversuchen mit Schwefelsäure sich das Baryumsulfat und Strontiumsulfat als unlösliche Verbindungen ausscheiden, wogegen die übrigen Sulfate in Lösung bleiben. Ich gebe nun zuerst das Detail der Neutralisationsversuche mit Schwefelsäure.

Digitized by Google

(BAq, SO^4H^2Aq).

No.	B	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0			
544	Li^2O	18,2	17,950	17,745	19,985	1957°	$\frac{1}{16}$	31288°
			17,910	17,840	20,010	1954		
545	K^2O	18,8	18,045	17,645	19,981	1956	$\frac{1}{16}$	31288
			18,025	18,838	20,572	1955		
546	Tl^2O	18,3	17,790	18,305	19,175	1038	$\frac{1}{30}$	31095
			17,910	18,300	19,230	1035		
547	BaO	17,5	17,000	17,135	19,590	2309	$\frac{1}{16}$	36896
			17,117	17,170	19,655	2298		
548	BaO	18,5	18,030	18,252	20,672	2314		
			17,940	18,300	20,640	2303		
549	SrO	18,0	17,680	17,812	18,355	565	0,01840	30710
			17,625	17,640	18,240	565		
550	CaO	18,2	18,080	18,450	18,610	324	0,01035	31140
			17,975	18,348	18,500	319		
			18,047	18,290	18,512	324		
551	Am^2O	17,4	17,552	17,108	19,250	1759	$\frac{1}{16}$	28152
			17,540	17,095	19,235	1757		
552	Am^2O	17,5	16,790	17,240	18,940	1761		
			16,845	17,175	18,935	1761		

Diese Versuche wurden mit dem Mischungscalorimeter durchgeführt, und die Berechnung derselben geschieht nach der gewöhnlichen Formel:

$$r = a(t_c - t_a) + (b + p)(t_c - t_b) + q\frac{a}{450}.$$

In diesen Versuchen ist die Wassermenge $a = b = 450$ Grm., ferner $p = 9,7$ Grm., $q = 12°$ und $R = \frac{r}{s}$.

An diese Bestimmungen schliesst sich nun die durch die Versuche No. 266—268 für das Natron bestimmte Neutralisations-

Digitized by Google

wärme an, nämlich 31378°. Das unmittelbare Resultat dieser Bestimmungen ist nun die bei der Neutralisation eines Molecüls Schwefelsäure entwickelte Wärmemenge, nämlich:

für Lithion	31288°
Natron	31378
Kali	31288
Thalliumoxydul	31095
Baryt	36896
Strontian	30710
Kalk	31140
Ammoniak	28152

Die Neutralisationswärme für Natron, Kali und Ammoniak war schon durch ältere Versuche bestimmt; die übrigen Basen wurden aber hier zum ersten Mal untersucht.

Ein Blick auf die vorliegenden Grössen zeigt sofort, dass mit Ausnahme von Ammoniak und Baryt diese Basen fast dieselbe Wärmemenge bei der Neutralisation der Schwefelsäure entwickeln. Die Abweichung beim Ammoniak ist leicht erklärlich, denn dieser Körper ist ganz anderer Natur als die übrigen Basen, und für den Baryt erklärt sich die Differenz durch die Bildung des Niederschlags, indem die latente Wärme des Sulfats sich der Neutralisationswärme hinzuaddirt. Wie ist es aber beim Strontian? Hier bildet sich auch ein Niederschlag, und doch ist die Neutralisationswärme etwas geringer als bei den anderen Basen. Ich werde unten zeigen, dass die latente Wärme des Strontiumsulfats negativ ist, d. h. das Sulfat absorbirt Wärme, wenn es sich aus der Lösung niederschlägt. Wird dies berücksichtigt, so wird, wie ich unten zeigen werde, die Neutralisationswärme ohne Niederschlag auch für Strontian und Baryt derjenigen der andern Oxyde sehr nahe gleich.

---

2. Zersetzung der Sulfate durch Barythydrat.

Um die eben mitgetheilten Zahlen zu controliren, habe ich eine zweite Reihe von Versuchen angestellt, in welcher ich die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung der schwefelsauren Salze durch Baryt bestimmte; dieselbe muss nämlich gleich

Digitized by Google

der Differenz zwischen der Neutralisationswärme des Baryts und der fraglichen Basis sein, wenn die Zahlen richtig bestimmt worden sind. Ich habe mich hier auf die Sulfate des Natriums, Kaliums, Thalliums und Ammoniaks beschränkt. Das Detail der Versuche ist folgendes:

(M^2SO^4Aq, BaO^2H^2Aq).

No.	*M*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	*R*
		0	0	0	0			
553	Na	19,0	18,800 18,785 18,405	18,670 18,612 18,875	19,095 19,060 19,012	340° 342 348	1/16	5492°
554	K	18,6	18,645 18,295	18,220 18,545	18,800 18,800	348 356	1/16	5632
555	Tl	18,2	17,980	18,000	18,370	358	1/16	5728
556	Am	18,0	17,340 17,345	17,555 17,495	18,040 18,010	551 548	1/16	8792

Hier ist wie gewöhnlich $a = b = 450$ Grm., $p = 9,7$ Grm. und $q = 12°$.

Die Differenz der Neutralisationswärme des Baryts und der genannten Basen aus den Versuchen No. 544 bis 552 abgeleitet, lassen sich direkt mit den Resultaten der Versuche No. 553 bis 556 vergleichen, und es zeigt sich dann folgende Uebereinstimmung:

R	$(BaO^2H^2Aq, SO^4H^2Aq) - (R^2O^2H^2Aq, SO^4H^2Aq)$			
		Neutralisation	Decomposition	Differenz
Na	36896 — 31378 =	5518	5492	+ 26
K	36896 — 31288 =	5608	5632	— 24
Tl	36896 — 31095 =	5801	5728	+ 73
Am	36896 — 28152 =	8744	8792	— 48

Die Uebereinstimmung dieser nach zwei verschiedenen Methoden gemachten Bestimmungen der Differenz der Neutralisationswärme des Barythydrats und der genannten Basen ist sehr befriedigend; denn die Zahlen weichen nur in den

Digitized by Google

beiden letzten Ziffern von einander ab, während sie doch selbst Differenzen von fünfziffrigen Zahlen sind, so dass die Abweichungen etwa nur 2 pro Mille dieser Zahlen betragen.

Aus dem Versuche No. 555 resultirt die **Neutralisationswärme des schwefelsauren Thalliumoxyduls** zu 31268°, während No. 546 den Werth 31095° gegeben hat; das Mittel wird also 31131°.

---

3. Neutralisation durch Chlorwasserstoffsäure.

Die Neutralisation dieser Basen mittelst Chlorwasserstoffsäure habe ich in ähnlicher Art untersucht, und enthält die folgende Tabelle das Detail der Versuche.

(BAq, 2HClAq)

No.	*B*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	R
		0	0	0	0			
557	Li^2O	18,4	17,810	17,685	19,635	1730°	$\frac{1}{16}$	27696°
			17,728	17,750	19,630	1732		
558	Na^2O	17,8	17,908	17,802	19,730	1718	$\frac{1}{16}$	27488
			18,000	17,800	19,775	1718		
559	K^2O	18,6	17,945	18,195	19,950	1721	$\frac{1}{16}$	27504
			17,890	18,190	19,915	1717		
560	Tl^2O	18,3	17,790	18,235	19,625	1478	$\frac{1}{30}$	44340
561	BaO	18,6	17,800	18,150	19,875	1739	$\frac{1}{16}$	27784
			17,725	18,045	19,780	1734		
562	SrO	18,2	17,915	17,902	18,455	509	0,0184	27630
			17,910	17,850	18,425	508		
563	CaO	18,2	18,005	18,045	18,340	298	0,01035	27900
			17,920	18,000	18,272	296		
564	Am^2O	17,5	17,730	17,015	19,040	1533	$\frac{1}{16}$	24544
			17,605	16,975	18,960	1535		

Die Wassermenge und die Constanten haben in diesen Versuchen dieselben Werthe wie in den vorhergehenden.

Digitized by Google

Da die Chlorwasserstoffsäure eine einbasische Säure ist, so habe ich die Neutralisationswärme für zwei Molecüle dieser Säure angegeben, weil dann die für die verschiedenen Basen erhaltenen Resultate unter sich wie auch mit den für 1 Molecül Schwefelsäure gefundenen Werthen direkt vergleichbar werden.

Für je zwei Molecüle Chlorwasserstoffsäure beträgt demnach die Neutralisationswärme

beim	Lithion	27696°
	Natron	27488
	Kali	27504
	Thalliumoxydul	(44340)
	Baryt	27784
	Strontian	27630
	Kalk	27900
	Ammoniak	24544.

Von diesen Grössen habe ich schon einmal früher diejenige des Natrons in den Versuchen No. 279—281 zu 27480° bestimmt, also ganz übereinstimmend mit Versuch No. 558.

Diese Zahlen gestatten eine ganz ähnliche Betrachtungsweise wie die für die Schwefelsäure, indem eine derselben bedeutend geringer, eine zweite bedeutend grösser ist als die übrigen, diese aber unter sich fast alle gleich sind. Ebenso wie oben besitzt auch hier das Ammoniak eine bedeutend geringere Neutralisationswärme als die übrigen Basen; während aber dort Schwefelsäure und Baryt die grösste Wärmeentwicklung zeigten, thut dies hier Chlorwasserstoffsäure und Thalliumoxydul, deren Neutralisationswärme sich durch ihren auffallend grossen Werth bemerkbar macht.

Die Ursache ist in beiden Fällen dieselbe, nämlich die Abtrennung der schwerlöslichen Verbindung, wodurch die latente Lösungswärme der gebildeten Verbindung sich der Neutralisationswärme hinzufügt. Während aber das Baryumsulfat unlöslich ist, sich demnach ganz ausscheidet und seine ganze Präcipitationswärme entwickelt, tritt beim Thalliumchlorür nur eine partielle Abtrennung ein, weil dieser Körper nur schwerlöslich ist.

In meiner Specialuntersuchung über das Thallium (Journal f. prakt. Chemie 1875, Bd. 12 S. 105), welche im 3. Bande dieses

Digitized by Google

Werkes sich befindet, habe ich diese Erscheinungen näher besprochen. Aus der Untersuchung geht hervor, dass die Lösungswärme für Tl_2Cl_2 oder ein Doppelmolecül Thalliumchlorür -20200^c beträgt, und dass die Reactionswärme im Versuch No. 560 47680^c betragen würde, wenn das Thalliumchlorür vollständig aus der Lösung niedergeschlagen wäre. Die wahre Neutralisationswärme für Thalliumoxydul und Chlorwasserstoffsäure ist demnach

$$47680^c - 20200^c = 27480^c,$$

wenn das gebildete Chlorür wie in den Neutralisationsversuchen der anderen Basen völlig gelöst bleibt. Die Neutralisationswärme des Thalliumoxyduls ist also ganz dieselbe wie diejenige der Alkalien und alkalischen Erden.

---

4. Zersetzung der Sulfate durch Baryumchlorid.

Um die oben angeführte Wärmeentwicklung bei der Neutralisation dieser Basen mit Chlorwasserstoffsäure controliren zu können, habe ich die Zersetzung des Chlorbaryums mittelst Schwefelsäure und schwefelsaurer Salze dieser Basen calorimetrisch gemessen; aus diesen Versuchen lassen sich die Differenzen zwischen der Neutralisationswärme der schwefelsauren Salze und der Chlormetalle der nämlichen Basen ableiten. Die folgende Tabelle enthält das Detail dieser Versuche.

$(Ba\,Cl^2 Aq, M^2 SO^4 Aq)$

No.	*M*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	*R*
		0	0	0	0			
565	H	18,8	19,075 18,208	18,825 18,550	19,562 19,000	569^c 575	$\frac{1}{16}$	9152^c
566	Na	18,5	17,910 17,825	18,760 18,450	18,683 18,490	325 330	$\frac{1}{16}$	5240
567	K	18,2	18,085 17,500	17,710 18,382	18,240 18,300	326 334	$\frac{1}{16}$	5280
568	Am	19,2	18,970 19,000	18,838 18,635	19,263 19,172	339 337	$\frac{1}{16}$	5408

Digitized by Google

Die Wassermengen und die Constanten haben denselben Werth wie in den vorhergehenden Versuchen.

Die erste dieser Zahlen stellt nun die Differenz zwischen der Wärmeentwicklung der Neutralisation des Baryts mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure dar. Diese beiden Grössen sind nach

No. 547 u. 548	36896°	für Schwefelsäure
No. 561	27784°	für Chlorwasserstoffsäure
Differenz	9112°	indirekte Messung
No. 565	9152°	direkte Messung,

die Zahlen sind demnach richtig bestimmt.

Die Resultate *R* der Versuche No. 566 bis 568 sind nun aber Differenzen zweier Differenzen, nämlich zwischen der oben besprochenen Differenz 9112° und der Differenz zwischen der Neutralisationswärme der fraglichen Basis, auf Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure bezogen, denn es ist

$$(BaCl^2Aq, M^2SO^4Aq) = \begin{cases} (BaO^2H^2Aq, SO^4H^2Aq) - (BaO^2H^2Aq, \\ 2HClAq) - (M^2O^2H^2Aq, SO^4H^2Aq) \\ \quad + (M^2O^2H^2Aq, 2HClAq). \end{cases}$$

Subtrahiren wir die genannten drei Zahlen von 9112°, welcher Werth die Differenz zwischen der Neutralisationswärme des Baryts mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure darstellt, so erhalten wir die Differenz zwischen der Neutralisationswärme dieser Basen auf Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure bezogen, oder

für Natron	9112° — 5240°	=	3872°
Kali	9112 — 5280	=	3832
Ammoniak	9112 — 5408	=	3704.

Diese Zahlen können nun mit den Differenzen der oben direkt bestimmten Neutralisationswärmen verglichen werden; diese Differenzen werden dann

für Natron	31378° — 27488°	=	3890°
Kali	31288 — 27504	=	3784
Ammoniak	28152 — 24544	=	3608.

In einem vorhergehenden Abschnitte habe ich diese Differenz nach einer dritten, von den eben genannten ganz ab-

Digitized by Google

weichenden Methode gemessen, nämlich durch die Methode der partiellen Zersetzungen. Ich habe dort Seite 135 ff. durch den Versuch festgestellt, dass, wenn Schwefelsäure mit einem Chlormetall (beide in wässriger Lösung) vermischt wird, eine Wärmeentwicklung entsteht; dass ferner beim Mischen der Chlorwasserstoffsäure mit dem schwefelsauren Salz eine Wärmeabsorption eintritt, und ich habe Seite 111 ff. den Beweis dafür geführt, dass die Differenz dieser beiden Wärmetönungen eben die Differenz der Neutralisationswärme der beiden Säuren und ganz unabhängig von der Grösse der eintretenden partiellen Zersetzung ist.

Vergleichen wir nun die dort gefundenen Zahlen mit den oben mitgetheilten, so resultirt als Differenz der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure nach diesen drei Methoden gemessen:

Methode	Natron	Kali	Natron
aus der Neutralisationswärme	3890°	3784°	3608°
„ „ doppelten Zersetzung	3872	3832	3704
„ „ partiellen Zersetzung	3852	3808	3608
Mittel	3871	3808	3673.

Die grösste Abweichung beträgt nicht einmal ½ Procent der Neutralisationswärme dieser Basen, und die Zahlen müssen demnach als völlig genau betrachtet werden. Diese Differenzen, aus den Versuchen von Andrews (Phil. mag. Januar 1871) und aus den bekannten Versuchen von Favre und Silbermann (Ann. de chim. et de phys. [3] V. 37) abgeleitet, werden aber nach

	Natron	Kali	Ammoniak
Andrews	3672°	3522°	3492°
Favre und Silbermann	1364	854	2308.

Dass die letzten Bestimmungen sehr fehlerhaft, und dass die Bestimmungen von Andrews auch ungenau sind, unterliegt wohl keinem Zweifel, da meine Bestimmungen, nach drei ganz verschiedenen Methoden angestellt, stets dieselben, aber von jenen abweichende Werthe gegeben haben.

Digitized by Google

5. Neutralisation durch Salpetersäure.

Die Neutralisation der Basen mit Salpetersäure habe ich in ähnlicher Weise untersucht, die Untersuchung aber auf die vier wichtigsten beschränkt. Hieraus ergeben sich die vier folgenden Versuche:

$(B\,Aq, 2\,N\,O^3\,H\,Aq)$.

No.	B	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0			
569	Na^2O	18,3	19,455	18,145	20,655	1711°	$\frac{1}{15}$	27364°
		18,3	18,043	17,933	19,850	1715		
		17,6	17,725	17,483	19,455	1705		
570	K^2O	18,6	17,980	18,320	20,035	1724	$\frac{1}{15}$	27544
			17,985	18,080	19,910	1719		
571	BaO	17,4	17,300	16,900	19,025	1764	$\frac{1}{15}$	28264
			17,320	16,830	19,005	1769		
572	Am^2O	17,6	17,965	16,162	18,735	1541	$\frac{1}{15}$	24644
			17,688	16,205	18,615	1538		
			17,228	17,000	18,790	1537		
			17,218	17,024	18,805	1545		

In dem Versuch No. 569 ist $a = 456$ Gr., in den übrigen 450 Gr.; sonst haben die Constanten die gewöhnlichen Werthe. Da ich die Vermuthung hegte, dass die Neutralisationswärme für das Natron bei meinen Versuchen (No. 275 bis 277) etwas zu niedrig ausgefallen sein könnte, bestimmte ich dieselbe nochmals; der Versuch No. 569 gab anstatt der älteren Zahl 27234° jetzt 27364° oder ein etwa ½ Proc. höheres Resultat, was wohl als eine ziemlich grosse Annäherung betrachtet werden muss.

Aus meiner oben (3) citirten Specialuntersuchung über Thallium folgt, dass die Neutralisationswärme des Thalliumoxyduls für Salpetersäure 27380° für je 2 Molecüle beträgt.

Zwei Molecüle Salpetersäure geben demnach bei der Neutralisation mit diesen Basen folgende Wärmemengen:

Natron	27364°
Kali	27544
Thalliumoxydul	27380
Baryt	28264
Ammoniak	24644.

Die Wärmemenge ist annähernd dieselbe wie bei der Chlorwasserstoffsäure; für die drei ersten Basen beträgt die Differenz kaum ½ Proc., für Baryt jedoch etwa 1½ Proc.

---

6. Zersetzung der Sulfate durch Baryumnitrat.

Die Neutralisationswärme der Nitrate habe ich durch die Methode der doppelten Zersetzung controlirt, indem ich wie gewöhnlich $\frac{1}{16}$ Molecül salpetersauren Baryts durch die entsprechende Menge des Sulfats zersetzte; die Lösungen enthielten wie vorher 400 Molecüle Wasser pro Molecül der gelösten Salze. Die Versuche sind die folgenden:

(BaN^2O^6Aq, MSO^4Aq)

No.	*M*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	*R*
		0	0	0	0			
573	Na^2	18,5	18,490 18,438	18,155 18,185	18,625 18,622	289° 296	$\frac{1}{16}$	4680°
574	K^2	18,7	18,300 18,000	18,585 18,338	18,820 18,545	354 352	$\frac{1}{16}$	5648
575	Am^2	18,5	18,480 18,422	18,655 18,590	18,900 18,843	314 317	$\frac{1}{16}$	5048
576	H^2	19,0	18,585 18,550	18,600 18,545	19,170 19,120	537 533	$\frac{1}{16}$	8560

Der letzte dieser Versuche, in welchem das Barytsalz mit Schwefelsäure zersetzt wurde, giebt die Differenz der Neutralisationswärmen der Schwefelsäure und der Salpetersäure, auf Baryt bezogen; nun ist diese Differenz nach den Neutralisationsversuchen

No. 547 und 571 36896° — 28264° = 8632°
No. 576 (doppelte Zersetzung) = 8560.

Digitized by Google

Die Differenz zwischen diesen beiden Werthen beträgt nur 2 bis 3 pro Mille der Neutralisationswärme, und die Zahlen sind demnach mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmt worden.

Die Resultate der drei anderen Versuche drücken, wie ich bei den entsprechenden Versuchen mit Chlorbaryum näher besprochen habe, Differenzen zweier Differenzen aus. Subtrahiren wir diese Zahlen von der Differenz der Neutralisationswärme des schwefelsauren und salpetersauren Baryts, welche, wie eben angegeben, 8632° beträgt, so bleibt die Differenz der Neutralisationswärme der schwefelsauren und salpetersauren Salze der respectiven Basen übrig. Verglichen mit den aus den Neutralisationsversuchen abgeleiteten Differenzen, erhalten wir dann folgende Zahlen:

Methode	Natron	Kali	Ammoniak
Neutralisation	4014°	3744°	3508°
Doppelte Zersetzung	3952	2984	3584
Differenz	− 62°	− 760°	+ 76°

Für das Natron und Ammoniak stimmen die Resultate der beiden Methoden überein, da die Differenzen nur 2 bis 3 pro Mille der Neutralisationswärme betragen: beim Kali aber ist die Differenz zehnmal so gross, so dass hier von Uebereinstimmung keine Rede ist. Ich wiederholte deshalb den Versuch No. 574, aber das Resultat war ganz das nämliche, obgleich ich die entsprechenden Flüssigkeiten ganz neu dargestellt hatte, so dass keine zufällige Verwechslung die Ursache der Abweichung sein konnte. Ich versuchte dann diese Differenz nach der Methode der partiellen Zersetzung zu bestimmen, indem ich einerseits salpetersaures Kali mit Schwefelsäure, andererseits schwefelsaures Kali mit Salpetersäure in wässriger Lösung zersetzte. Die Versuche sind folgende:

($K^2SO^4Aq, 2NO^3HAq$)

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
577	450	18,5°	18,901° 18,828	18,302° 18,080	18,380° 18,235	− 187° − 184	$\frac{1}{18}$	−2968°

$(2KNO^3Aq, H^2SO^4Aq)$

No.	$a=b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0			
578	450	18,4	18,290	18,700	18,530	+ 42°	$\frac{1}{16}$	+ 709°
			18,218	18,600	18,448	+ 46		
			18,140	18,475	18,345	+ 45		

Dem oben Gesagten zufolge soll nun die Differenz dieser beiden Grössen der Differenz der Neutralisationswärme des schwefelsauren und salpetersauren Kalis gleich sein; nun ist

$$709° - (-2968°) = 3677°,$$

welche Zahl mit der nach der Methode der Neutralisation bestimmten Zahl 3744° gut übereinstimmt, da die Differenz nur 67° oder etwa 2 pro Mille der Neutralisationswärme beträgt. Für das Natron ist der entsprechende Werth nach der Methode der partiellen Zersetzung 4080°, vergl. Seite 112, und ist demnach die Differenz der Neutralisationswärme der schwefelsauren und salpetersauren Salze nach diesen drei Methoden:

Methode	Natron	Kali	Ammoniak
Neutralisation	4014°	3744°	3508°
Doppelte Zersetzung	3952	(2984)	3584
Partielle Zersetzung	4080	3677	—

Somit unterliegt es keinem Zweifel, dass die Neutralisationswärme des salpetersauren Kalis nach No. 570 richtig bestimmt ist, und dass die Zahl 2984° nicht die Differenz zwischen derjenigen des schwefelsauren und salpetersauren Salzes ausdrückt. Um die Ursache der Abweichung zu erklären, müssen wir erstens daran erinnern, dass diese Zahl dadurch zu klein wird, dass die Wärmeentwicklung bei der Reaction von schwefelsaurem Kali auf salpetersaurem Baryt zu gross ausfällt. Ausser der doppelten Zersetzung und der Bildung des Niederschlages von schwefelsaurem Baryt muss demnach noch eine wärmeerregende Wirkung stattfinden. Man kann annehmen, dass in diesem Falle sich etwas von dem gebildeten Kalisalz mit dem Barytsalze niederschlägt, so dass die latente Wärme des Kalisalzes sich der normalen Wärmeent-

Digitized by Google

wicklung hinzuaddirt.[1]) Ein ganz ähnliches Verhalten ist schon früher beim Lithium beobachtet worden; so schreibt Hr. Diehl (Ann. der Chemie und Pharm. Bd. 121), dass der beim Zersetzen des schwefelsauren Lithions erhaltene schwefelsaure Baryt so hartnäckig Lithion zurückhält, dass es nicht möglich ist, selbst durch Anwendung freier Salzsäure den Niederschlag von Lithion zu befreien, und dass die Atomzahl des Lithiums, aus dem schwefelsauren Baryt berechnet, 6,57 wird, anstatt 7,03, wie übereinstimmend von den Herren Diehl und Troost bestimmt worden ist.

7. Aeltere Untersuchungen.

Hr. Th. Andrews hat einige Bestimmungen der Neutralisationswärme des Natrons, Kalis und Ammoniaks veröffentlicht (Phil. Mag. V. 41. p. 38), welche von den hier gefundenen abweichen: ich führe in den folgenden Tabellen die Differenzen zwischen seinen Bestimmungen, wie auch denjenigen von Favre und Silbermann und den meinigen an.

Säure	Basis	Thomsen	Andrews	Favre und Silbermann
1 Mol. Schwefelsäure	Natron	31378°	+1782°	+ 242°
	Kali	31288	+2114	+ 878
	Ammoniak	28152	+1268	+1228
2 Mol. Chlorwasserstoffsäure	Natron	27488	+2000	+2768
	Kali	27504	+2376	+3808
	Ammoniak	24544	+1384	+2528
2 Mol. Salpetersäure	Natron	27364	+1596	+3202
	Kali	27544	+2056	+3476
	Ammoniak	24644	+ 722	+2708

Die Differenzen zwischen den Versuchen von Hrn. Andrews und den meinigen sind am grössten beim Kali, kleiner beim Natron, und am kleinsten beim Ammoniak; die Ursache dieser Erscheinung kann nicht in der Methode gesucht werden, sondern wahrscheinlich in der Zusammensetzung der Flüssigkeiten. Dass die

[1]) Ich habe mich davon später überzeugt, dass der Niederschlag wirklich eine bedeutende Menge Kali enthält, so dass er nach achttägigem Auswaschen noch immer die Kalireaction in der Flamme, selbst ohne Spectrum sichtbar zeigt.

Digitized by Google

Versuche von Favre und Silbermann wegen der geringen Zuverlässigkeit des benutzten Apparates nicht auf Genauigkeit Anspruch machen können, habe ich schon früher gezeigt; eigenthümlich ist es für die Resultate dieser Forscher, dass sie stets absolut zu hoch ausfallen, d. h. mit zu grossen Zahlen für die positiven Werthe und mit zu kleinen Zahlen für die negativen, was jedenfalls eine Folge der Methode sein muss.

8. Zersetzung von Barytsalzen durch Schwefelsäure und Sulfate.

Die Neutralisationswärme verschiedener Barytsalze ist durch Zersetzung dieser Salze mittelst Schwefelsäure bestimmt worden, und diejenige der Natronsalze der Chlorsäure und Aethylschwefelsäure durch Zersetzung der Barytsalze mittelst schwefelsauren Natrons. Das Detail dieser Versuche ist folgendes:

$(BaQAq, H^2SO^4Aq)$

No.	Ba Q	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		°	°	°	°			
579	$BaP^2H^4O^4$ Unterphosphorige Säure	18,0	18,985 17,670	17,840 17,645	18,930 18,310	589^c^ 604	$\frac{1}{10}$	5965^c^
580	$BaCl^6O^6$ Chlorsäure	18,4	18,190	18,200	18,672	442	$\frac{1}{20}$	8840
581	$Ba(C^2H^5.SO^4)^2$ Aethylschwefelsäure	17,8	18,012 17,885	17,520 17,563	18,100 18,090	388 390	$\frac{1}{24}$	9336
582	BaS^2O^6 Unterschwefelsäure	18,2	17,920 17,870	18,200 18,142	18,675 18,625	569 573	$\frac{1}{16}$	9136
583	$Ba(C^2H^3O^2)^2$ Essigsäure	18,6	18,690 18,585	18,370 18,190	19,200 19,060	623 626	$\frac{1}{16}$	9992

Digitized by Google

In den Versuchen No. 579 und 580 ist $a = 360$, $b = 540$; in No. 581 ist $a = 300$, $b = 600$; in No. 582 und 583 ist $a = b = 450$ Grm.; die übrigen Constanten haben die gewöhnlichen Werthe.

Werden die in diesen Versuchen erhaltenen Werthe von der Neutralisationswärme des schwefelsauren Baryts, 36896°, abgezogen, so bleibt die Neutralisationswärme der Barytsalze dieser Säuren.

H^2Q	(BaO^2H^2Aq, H^2QAq)
2 Mol. Unterphosphorige Säure	30931°
2 „ Chlorsäure	28056
1 „ Unterschwefelsäure	27760
2 „ Aethylschwefelsäure	27560
2 „ Essigsäure	26904

Die Neutralisationswärme des chlorsauren und des aethylschwefelsauren Natrons ist durch Doppelzersetzung der Barytsalze mit schwefelsaurem Natron bestimmt, wie folgt:

$(Na^2SO^4Aq, BaQAq)$,

No.	Ba Q	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0			
584	$BaCl^2O^6$ Chlorsäure	18,9	19,090	18,712	19,125	249°	$\frac{1}{20}$	4980°
585	$Ba(C^2H^5 \cdot SO^4)^2$ Aethylschwefelsäure	17,9	18,438 17,660	17,612 17,675	18,100 17,885	204 203	$\frac{1}{24}$	4884

Digitized by Google

Für No. 584 ist $a = 360$ und $b = 540$; für No. 585 ist $a = 300$ und $b = 600$; die übrigen Constanten wie gewöhnlich.

Werden diese Werthe von der Differenz zwischen der Neutralisationswärme des schwefelsauren Baryts und des schwefelsauren Natrons oder von 36896° − 31378° = 5518° abgezogen, so bleibt die Differenz zwischen der Neutralisationswärme des Baryts und des Natronsalzes der fraglichen Säuren übrig, beziehungsweise 538 und 634°. Werden diese Grössen ferner von der Neutralisationswärme der Barytsalze subtrahirt, so erhält man für die Neutralisationswärme des Natronsalzes der

Chlorsäure	27518°
Aethylschwefelsäure	26926

für je zwei Molecüle Natronhydrat.

---

9. Lösungswärme der unlöslichen Sulfate.

Vergleichen wir die Neutralisationswärme der Barytsalze mit derjenigen der Natronsalze, so gelangen wir zu recht interessanten Resultaten.

Die Neutralisationswärme ist in der folgenden Tabelle enthalten, und zwar für 2 Molecüle Natronhydrat und 1 Molecül Barythydrat, welche bekanntlich dieselbe Säuremenge neutralisiren, berechnet. Zur Orientirung sind die Nummern der entsprechenden Versuche beigefügt.

Digitized by Google

No.	Säure		2 Mol. Natron-hydrat	1 Mol. Baryt-hydrat	Differenz
266 und 547	Schwefelsäure	H^2SO^4	31378°	36896°	5518°
392 „ 579	Unterphosphorige Säure	$2(H^3PO^2)$	30320	30931	611
584 „ 580	Chlorsäure	$2(HClO^3)$	27518	28056	538
279 „ 561	Salzsäure	$2(HCl)$	27488	27784	296
569 „ 571	Salpetersäure	$2(HNO^3)$	27364	28264	900
364 „ 582	Unterschwefelsäure	$H^2S^2O^6$	27072	27760	688
585 „ 581	Aethylschwefelsäure	$2(C^2H^6.SO^4)$	26926	27560	634
498 „ 583	Essigsäure	$2(C^2H^4O^2)$	26790	26904	114
491 bis 496	Schwefelwasserstoffsäure	$2(H.SH)$	15476	15748	272

Bei acht von diesen Säuren ist der Unterschied der Neutralisationswärme der Baryt- und Natronsalze nur gering, durchschnittlich 507°, oder ungefähr 2 Proc. der Neutralisationswärme. Für die Schwefelsäure beträgt der Unterschied aber 5518° oder etwa 11 Mal so viel. Die Ursache dieser Abweichung ist natürlich die Präcipitationswärme des Baryumsulphats, welche sich der Neutralisationswärme hinzuaddirt.

Digitized by Google

Die Präcipitationswärme, d. h. diejenige Wärmemenge, welche entsteht, wenn die Verbindung aus der wässrigen Lösung sich ausscheidet, ist demnach beim Baryumsulfat positiv. Wenn dieses Salz sich in Wasser lösen liesse, dann würde die Lösung von einer Wärmeabsorption begleitet sein, ebenso wie es oft bei der Lösung von Salzen in Wasser, z. B. Kaliumsulfat, Kaliumnitrat u. s. w. der Fall ist. Es liegt nun auf der Hand anzunehmen, dass die Präcipitationswärme des Baryumsulfats die Differenz dieser beiden Werthe beträgt oder etwa 5000° (siehe S. 348).

Dass die Neutralisation des Strontianwassers mit Schwefelsäure nur 30710°, dagegen die des Barytwassers 36896° giebt, war mir auffallend, denn in beiden Fällen bildet sich unlösliches Sulfat, indem das Strontiumsulfat sich bis auf eine der vorhandenen Wassermenge entsprechende geringe Menge aus der Lösung niederschlägt. Die Ursache kann offenbar keine andere sein, als dass die Präcipitationswärme des Strontiumsulfats negativ oder wenigstens gleich Null sein muss. Ein solches Verhalten ist auch nicht ungewöhnlich, obgleich man geneigt ist anzunehmen, dass die Lösung der Salze in Wasser von einer Wärmeabsorption begleitet sei, wenn sie keine wasserhaltige Verbindungen bilden können; es giebt aber mehrere Salze, die selbst bei ihrem Maximum an Wassergehalt (Krystallwasser) sich dennoch unter Wärmeentwicklung in Wasser lösen, wie ich später im Abschnitte über die Präcipitationswärme zeigen werde; alle diese Salze haben demnach eine negative Präcipitationswärme.

Zur näheren Untersuchung zersetzte ich Chlorstrontium und salpetersaures Strontian durch schwefelsaures Natron. In beiden Fällen bildet sich der Niederschlag von Strontiumsulfat durch doppelte Zersetzung. Während aber in den entsprechenden Versuchen mit Barytsalzen (No. 566 und 573) eine bedeutende Wärmeentwicklung von beziehungsweise 5240 und 4680° eintritt, ist die entsprechende Zersetzung der Strontiansalze von einer Wärmeabsorption begleitet. Ein ganz ähnliches Resultat zeigt Chlorcalcium, wenn es mit schwefelsaurem Natron zersetzt wird, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, in welchen die Lösungen so concentrirt waren, dass jedes Molecül der Salze in 300 Molecülen Wasser gelöst war; in beiden Versuchen ist $a = b = 450$ Grm.

Digitized by Google

(MCl^2Aq, Na^2SO^4Aq)

No.	*M*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	*R*
		0	0	0	0			
586	Sr	18,8	18,830	18,950	18,850	—25°	$\frac{1}{15}$	—300°
			18,930	18,882	18,865	—25		
587	Ca	18,6	18,923	18,530	18,675	—33	$\frac{1}{15}$	—438
			18,920	18,380	18,590	—40		

Während demnach bei der Zersetzung des Chlorbaryums eine Wärmetönung von + 5240° auftritt, beträgt dieselbe bei der ganz ähnlichen Zersetzung des Chlorstrontiums — 300°. Der Unterschied muss der Differenz der Präcipitationswärme der beiden Sulfate sehr nahe kommen, und beträgt 5540°. Ganz entscheidend ist der Versuch mit Chlorcalcium; denn hier tritt die Präcipitation des schwefelsauren Kalks nicht sogleich ein. Bei der Mischung der Lösungen des Chlorcalciums und des schwefelsauren Natrons tritt die im Versuch No. 587 gezeigte Wärmeabsorption auf; die Flüssigkeit bleibt aber klar, und erst nach etwa 2 Minuten beginnt die Ausscheidung des schwefelsauren Kalkes, ohne dass es möglich ist, irgend eine Aenderung in der Temperatur wahrzunehmen, obgleich etwa $\frac{3}{4}$ der ganzen Menge des Sulfats herauskrystallisirt. Da der schwefelsaure Kalk in dieser Weise sich als wasserhaltiges Salz mit 2 Molecülen Wasser niederschlägt, so muss die Präcipitationswärme des wasserfreien Calciumsulfats negativ sein; für das wasserhaltige Salz ist

$$(CaSO^4 . 2H^2O, Aq) = 0,$$

wenigstens so nahe, wie es der Versuch geben kann.

---

10. Rückblick auf die Resultate.

Die bisherige Untersuchung umfasst die Alkalien und alkalischen Erden: Lithion, Natron, Kali, Thalliumoxydul, Baryt, Strontian und Kalk. Die Neutralisationswärme derselben ist theils direkt durch Neutralisation der Basen mit Schwefel-

Digitized by Google

säure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure in wässriger Lösung gemessen, theils indirekt durch Zersetzung der wässrigen Lösungen der Sulfate durch Lösungen von Barythydrat oder Barytsalze und durch Zersetzung der letzgenannten Lösungen mittelst Schwefelsäure bestimmt worden. Schliesslich ist auch die Methode der partiellen Zersetzung zur Controle benutzt worden. Die meisten der gesuchten Werthe sind nach 2 bis 3 verschiedenen Methoden bestimmt worden, und die grosse Uebereinstimmung bürgt für die Genauigkeit der gefundenen Zahlenwerthe.

Die direkten Messungen der Neutralisationswärme haben die folgenden Werthe gegeben:

a. Neutralisation.

	Schwefelsäure	Chlorwasserstoffsäure	Salpetersäure
Lithion	31288c	27696c	—
Natron	31378	27488	27364c
Kali	31288	27504	27544
Thalliumoxydul	31095	27480	27380
Baryt	—	27784	28264
Strontian	30710	27630	—
Kalk	31140	27900	—
Mittlerer Werth	31150c	27640c	27638c
Ammoniak	28150c	24540c	24640c

Alle diese Werthe beziehen sich selbstverständlich auf die Neutralisation derart verdünnter Lösungen, dass die gebildeten Salze sich nicht niederschlagen. Die Zahlen führen zu folgenden Schlüssen:

a. Die Alkalien und alkalischen Erden incl. Thalliumoxydul zeigen alle eine gleichgrosse Neutralisationswärme in wässriger Lösung.

b. Die Neutralisationswärme beträgt für 1 Mol. Schwefelsäure und eine äquivalenten Menge der Basis 31150c; für Chlorwasserstoffsäure und Salpeter-

Digitized by Google

säure ist sie gleich gross und zwar für je 2 Mol. dieser einbasischen Säuren 27640°.

c. Dagegen zeigt Ammoniak eine um 3046° geringere Neutralisationswärme als die der Alkalien und alkalischen Erden.

Bei der Neutralisation von Baryt durch Schwefelsäure in wässriger Lösung entsteht ein Niederschlag von Baryumsulfat; die Wärmetönung wird deshalb grösser und zwar wird

$$(BaO^2H^2Aq, SO^4H^2Aq) = 36896^c.$$

Der Unterschied zwischen dieser Zahl und der Neutralisationswärme der übrigen Sulfate kann nur der Präcipitationswärme des Baryumsulfats entsprechen.

Ebenfalls wird die Wärmetönung bei der Reaction von Thalliumoxydul auf Chlorwasserstoffsäure in wässriger Lösung grösser, wenn sich Thalliumchlorür niederschlägt. Bei der vollständigen Abscheidung dieser schwerlöslichen Verbindung würde die Wärmetönung 47680° statt 27480° werden; der Unterschied von 20200° ist wieder die Präcipitationswärme des Thalliumchlorürs.

Wenn die Neutralisationswärme des schwefelsauren Baryts bekannt ist, so folgt aus der Wärmetönung der Zersetzung der Barytsalze durch Schwefelsäure die Neutralisationswärme der Barytsalze der entsprechenden Säuren. Die folgende Tabelle enthält sowohl die Wärmetönung der Zersetzung als die aus derselben berechneten Neutralisationswärmen, welche die Differenz zwischen 36896° und der Zersetzungswärme darstellen.

b. Einfache Zersetzung: Barytsalze und Schwefelsäure.

BaQ	$(BaQAq, SO^4H^2Aq)$	(BaO^2H^2Aq, H^2QAq)
$BaCl_2$	9152°	27744°
BaN_2O_6	8560	28336
BaS_2O_6	9136	27760
$BaCl_2O_6$	8840	28056
$Ba(PH_2O_2)_2$	5965	30931
$Ba(C_2H_5.SO_4)_2$	9336	27560
$Ba(C_2H_3O_2)_2$	9992	26904

Digitized by Google

Die Uebereinstimmung der beiden ersten Werthe der dritten Columne mit der direkt gemessenen Neutralisationswärme der Chlorwasserstoff- und Salpetersäure, 27784° und 28264°, beweist die Genauigkeit der Methode.

Durch Zersetzung der löslichen Sulfate mittelst Barythydrat ist die Neutralisationswärme derselben controlirt worden; wenn die Wärmetönung dieser Zersetzungen von 36896° abgezogen wird, so bleibt die gesuchte Neutralisationswärme übrig. Dieselbe ist in der 3. Columne der folgenden Tabelle enthalten.

c. Einfache Zersetzung: Barythydrat und Sulfate.

M	(MSO^4Aq, BaO^2H^2Aq)	(MO^2H^2Aq, SO^4H^2Aq)
Na^2	5492°	31404°
K^2	5632	31264
Tl^2	5728	31168
N^2H^8	8792	28104

Eine Vergleichung der so berechneten Neutralisationswärme der 4 Basen mit der direkt gefundenen zeigt eine völlige Uebereinstimmung. Die grösste Abweichung beträgt nur 73°.

Doppelte Zersetzungen zwischen Lösungen von Sulfaten und Barytsalzen habe ich benutzt, sowohl um die Neutralisationswärme verschiedener Salze zu messen, als auch schon auf anderen Wegen gemessene zu controliren. Bei der doppelten Zersetzung bilden sich aus zwei Salzen zwei andere; die Wärmetönung ist die Differenz zwischen der Summe der Neutralisationswärme der gebildeten und derjenigen der zersetzten Salze. Nennen wir die ursprünglichen Salze A und B, die gebildeten C und D, dann wird die Wärmetönung

$$B = C + D - A - B,$$

und aus der Neutralisationswärme dreier lässt sich also diejenige des vierten Salzes berechnen, z. B.

Digitized by Google

d. Doppelte Zersetzung: Natriumsulfat und Barytsalze.

H^2Q	$(Na^2SO^4Aq, BaQAq)$	$(Na^2O^2H^2Aq, H^2QAq)$
H^2Cl^2	5240^c	27506^c
$H^2N^2O^6$	4680	27426
$H^2Cl^2O^6$	4980	27518
$H^2(C^2H^5.SO^4)^2$	4884	26926
$H^2(C^2H^3O^2)^2$	5040	26426

Für die beiden ersten Säuren haben die direkten Neutralisationsversuche den Werth 27488 und 27364^c gegeben, und ist auch dadurch die Brauchbarkeit dieser Methode dargelegt.

e. Doppelte Zersetzung: Sulfate und Baryumchlorid.

M	$(MSO^4Aq, BaCl^2Aq)$	(MO^2H^2Aq, SO^4H^2Aq)
Na^2	5240^c	31360^c
K^2	5280	31336
N^2H^8	5408	28244

Hier sind aus den direkt gemessenen Werthen der zweiten Columne diejenigen der dritten berechnet; eine Vergleichung der so berechneten Neutralisationswärme der Sulfate mit den in den Tabellen a und c enthaltenen zeigt die grosse Uebereinstimmung der drei Methoden: Neutralisation, einfache und doppelte Zersetzung.

Aehnliche Uebereinstimmung finden wir bei der Zersetzung der Sulfate durch Baryumnitrat, nur dass hier beim Kalisulfat die Reactionswärme zu hoch wird, indem sich hier etwas Kalisalz gleichzeitig niederschlägt (vgl. § 6).

Nach der Methode der partiellen Zersetzung ist ferner die Differenz zwischen der Neutralisationswärme der Sulfate einerseits und der chlorwasserstoff- und salpetersauren Salze andererseits gemessen worden, und die Resultate stimmen ebenfalls mit denjenigen der direkten Neutralisationsversuche überein.

Digitized by Google

Die vorliegende Untersuchung ist bedeutend umfangreicher als nothwendig, um nur die Neutralisationswärme der genannten Basen festzustellen; sie hatte aber gleichzeitig den Zweck, die gegenseitige Abhängigkeit der Wärmetönung der Neutralisation, der einfachen, der doppelten und der partiellen Zersetzung gründlich und allseitig zu beleuchten, und viele Werthe wurden deshalb nach mehreren Methoden gemessen.

Digitized by Google

B. Magnesia, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxydul, Kadmiumoxyd, Zinkoxyd und Kupferoxyd.

---

1. Plan der Untersuchung.

Die zweite Gruppe der Basen umfasst sämmtliche Oxyde der Magnesiareihe. Sie besitzen bekanntlich gemeinschaftliche Eigenschaften, sind alle in Wasser unlöslich, bilden mit Schwefelsäure mehrere Reihen isomorpher Salze und Doppelsalze, werden alle von Kali und Natron aus ihren Lösungen niedergeschlagen, eine Wirkung, die durch Gegenwart von Ammoniaksalzen verhindert werden kann u. s. w. Man konnte also erwarten, dass sie auch ähnliche Neutralisationsphänomene zeigen würden.

Die Neutralisation dieser Basen ist schon früher von Favre und Silbermann, wie auch theilweise von Th. Andrews untersucht worden; auch hatte ich im Jahre 1851 sie einer vorläufigen Untersuchung unterworfen.[1]) Dass aber meine vorliegende neue Untersuchung über diese Basen nicht überflüssig gewesen ist, zeigt der grosse Unterschied zwischen den Resultaten meiner im Folgenden wiedergegebenen Messungen und denen der genannten Forscher.

Die Neutralisation dieser Basen lässt sich auf verschiedene Weise untersuchen. Man könnte die wasserfreien Oxyde in den

---

[1]) Schriften d. kgl. dänischen Ges. d. Wissenschaften (5) Bd. 3. Kopenhagen 1852.

Digitized by Google

fraglichen Säuren zu lösen versuchen, aber diese Methode ist schwierig und giebt Resultate, welche einen geringen praktischen Werth haben, weil sie sich nicht den gewöhnlichen chemischen Processen anschliessen, bei denen meistens die Hydrate der Oxyde reagiren. Man könnte ferner die Hydrate in Säuren lösen; aber auch dieser Weg schien mir weniger genau, weil die Hydrate nicht immer dieselbe Zusammensetzung besitzen und sich deshalb nur schwer mit hinlänglicher Genauigkeit abwägen lassen. Dagegen schien es mir geeignet, verschiedene Salze dieser Basen durch eine lösliche Basis zu zersetzen.

Die richtige Wahl der Salze und der sie zu zersetzenden Basis ist jedoch wesentlich; denn die Salze müssen von möglichst constanter Zusammensetzung sein, und dürfen weder einen Ueberschuss von Säure noch von Basis enthalten; ferner muss die Zersetzung des Salzes durch die zu wählende Basis eine vollständige sein, so dass sich z. B. kein basisches Salz niederschlägt. Von allen Salzen dieser Basen sind die schwefelsauren diejenigen, welche am leichtesten sich rein darstellen lassen, und ich entschied mich deshalb für die Benutzung der schwefelsauren Salze für die vorliegende Untersuchung. Zur Zersetzung dieser Salze konnte man nun ein Alkali (Natron oder Kali) oder auch Baryt wählen. Bei der Zersetzung der schwefelsauren Salze dieser Basen in verdünnter Lösung mittelst Kali entsteht aber mitunter ein basisches Salz, wie sich sehr deutlich beim Kupfer- und Kobaltsalz zeigt; andererseits konnte ich befürchten, dass sich mit dem Oxyd etwas Kalisalz niederschlagen und das Resultat unsicher machen würde.

Am geeignetsten für die Zersetzung der schwefelsauren Salze dieser Basen schien mir das Barythydrat; denn der Baryt bildet mit der Schwefelsäure des Salzes selbst eine unlösliche Verbindung und schlägt sich gleichzeitig mit der Basis der Salze nieder, so dass die Flüssigkeit nach der Zersetzung nur aus Wasser besteht. Das sich gleichzeitig mit der Basis niederschlagende Baryumsulfat verhindert das Aneinanderhaften der Molecüle der Basis, so dass der Niederschlag ein sehr zartes Gemisch beider Körper wird und nicht das klumpige Ansehen besitzt, welches der durch Kali oder Natron bewirkte Niederschlag oft zeigt. Auch schien mir der Umstand,

Digitized by Google

dass die Zersetzung schnell vor sich geht, indem sich Alles aus der Lösung niederschlägt, für den Grad der Genauigkeit von Bedeutung zu sein.

Um aber den von den früheren Experimentatoren eingeschlagenen Weg zu prüfen, habe ich für die ganze Reihe der genannten Basen auch die Zersetzung mit Kali durchgeführt, so dass ich zwei Reihen paralleler Resultate zur Verfügung habe, von welchen die eine durch Zersetzung mittelst Baryt, die andere mittelst Kali erhalten ist. Eine Vergleichung der Resultate wird über den Werth dieser beiden Methoden entscheiden.

Die Concentration meiner Lösungen war in allen Versuchen die von mir gewöhnlich angewandte, indem sowohl das schwefelsaure Salz als das Barythydrat auf jedes Molecül 400 Molecüle Wasser enthielt, und die Kalilösung hatte dieselbe Concentration, d. h. 200 Mol. Wasser auf 1 Mol. Kalihydrat, weil dieses nur für ein halbes Molecül Baryt äquivalent ist. Die Wassermenge betrug in allen Versuchen für jede der zu vermischenden Flüssigkeiten 450 Grm., so dass die resultirende Wärme der Zersetzung eines Sechzehntel-Molecüls entspricht. Die Berechnung geschieht nach der gewöhnlichen Formel

$$r = a\,(t_c - t_a) + (b + p)\,(t_c - t_b) + \frac{a}{450}\,q$$

und wo nichts Näheres bemerkt wird, sind die Constanten $a = b = 450$ Grm., $p = 9{,}7$ Grm. und $q = 12°$.

---

2. Zersetzung der Sulfate durch Barythydrat.

$(M\,SO^4 Aq, BaO\,Aq)$

No.	*M*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	R
		0	0	0	0			
588	Mg	16,8	17,515	16,740	17,505	359°	$\frac{1}{16}$	5840°
			16,450	16,530	16,885	371		
589	Mn	18,0	17,675	18,085	18,570	638	$\frac{1}{16}$	10304
			17,650	17,910	18,470	638		
			17,928	17,375	18,355	656		

Digitized by Google

No.	*M*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	*R*
		0	0	0	0			
590	Ni	18,0	17,715	17,945	18,547	663°	$\frac{1}{16}$	10628
			17,725	17,725	18,450	672		
			17,645	18,300	18,685	658		
591	Co	18,2	17,520	17,740	18,460	766	$\frac{1}{16}$	12224
			18,780	17,925	19,180	767		
			17,717	18,035	18,700	760		
592	Fe	18,5	18,028	18,000	18,840	763	$\frac{1}{16}$	12004
			18,475	18,255	19,165	741		
			18,200	18,110	18,963	747		
593	Cd	18,2	18,050	18,655	19,240	817	$\frac{1}{16}$	13072
			17,855	17,530	18,555	799		
			18,040	17,680	18,756	828		
			18,010	18,027	18,913	825		
594	Zn	17,3	16,335	16,935	17,545	837	$\frac{1}{16}$	13428
			16,500	16,780	17,555	843		
			17,120	17,045	17,990	838		
595	Cu	18,0	17,680	17,885	19,040	1155	$\frac{1}{16}$	18456
			17,840	17,725	19,035	1152		

Subtrahiren wir nun die in der Columne *R* erhaltenen Werthe von der Neutralisationswärme des schwefelsauren Baryts, 36896°, so bleiben für die Neutralisationswärme der schwefelsauren Salze dieser Basen die folgenden Werthe

Magnesia	31056°
Manganoxydul	26592
Nickeloxydul	26268
Kobaltoxydul	24672
Eisenoxydul	24892
Kadmiumoxyd	23824
Zinkoxyd	23468
Kupferoxyd	18440.

Diese Zahlen bieten beim ersten Anblick die interessante Erscheinung, dass die Neutralisationswärme der Magnesia

Digitized by Google

sich genau derjenigen der Alkalien und alkalischen Erden anschliesst, und dass die übrigen Basen sich in Gruppen von je zwei ordnen: Mangan- und Nickeloxydul, Kobalt- und Eisenoxydul, Kadmium- und Zinkoxyd, welche Gruppirung auch mit ihrem chemischen Charakter gut übereinstimmt.

---

3. Zersetzung der Sulfate durch Kalihydrat.

($MSO^4Aq, 2KOHAq$)

No.	*M*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	*R*
		0	0	0	0			
596	Mg	17,8	18,165	17,505	17,820	+ 1°	1/16	− 88°
			18,045	18,040	18,015	−12		
597	Mn	18,0	18,238	18,035	18,460	308	1/16	+4912
			18,090	18,090	18,415	308		
			17,620	17,835	18,050	305		
598	Ni	18,0	18,228	17,560	18,238	327	1/16	5332
			18,100	17,745	18,282	341		
			17,678	17,850	18,112	332		
599	Co	18,2	17,960	17,968	18,355	368	1/16	5888
			17,550	17,800	18,070	370		
			18,155	17,840	18,385	366		
600	Fe	17,8	17,575	17,738	18,080	396	1/16	6340
			17,448	17,685	17,995	401		
			17,383	16,835	17,523	392		
601	Cd	18,2	17,522	18,430	18,455	444	1/16	7066
			17,882	18,312	18,572	442		
			17,460	17,600	18,000	439		
602	Zn	18,2	17,913	17,765	18,372	498	1/16	7936
			18,403	18,038	18,748	494		
603	Cu	18,2	18,345	17,882	18,945	771	1/16	12376
			17,732	17,570	18,490	776		

Subtrahiren wir nun diese Zahlen von der Neutralisationswärme des schwefelsauren Kalis, 31288°, so erhalten wir die Neu-

Digitized by Google

tralisationswärme der schwefelsauren Salze dieser Basen in folgenden Werthen:

Magnesia	31376^c
Manganoxydul	26376
Nickeloxydul	25956
Kobaltoxydul	25400
Eisenoxydul	24948
Kadmiumoxyd	24222
Zinkoxyd	23352
Kupferoxyd	18912.

---

4. Neutralisationswärme der Sulfate.

Wie ich schon oben erwähnt habe, darf man das durch Fällung mit Kali erhaltene Resultat nicht ohne weitere Kritik benutzen; denn in zwei Fällen, beim Kobalt- und Kupfersalz, bildet sich ein basischer Niederschlag; die Zersetzung ist demnach unvollständig, und die Flüssigkeit wird ziemlich stark alkalisch. Da nun die Hauptquelle der Wärme bei der Reaction die Verbindung des Kalis mit der Schwefelsäure ist, so muss bei der Bildung eines basischen Salzes eine geringere Wärmeentwickelung auftreten, wodurch dann bei der Subtraction von der constanten Neutralisationswärme des schwefelsauren Kalis eine zu hohe Neutralisationswärme für die fraglichen Oxyde entsteht. Etwas ähnliches scheint der Fall zu sein mit dem Kadmiumsalz, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht:

	Fällungsmittel		
Basis	Baryt	Kali	Differenz
Magnesia	31056^c	31376^c	+ 320^c
Manganoxydul	26592	26376	— 216
Nickeloxydul	26268	25956	— 312
Kobaltoxydul	24672	25400	+ 728
Eisenoxydul	24892	24948	+ 56
Kadmiumoxyd	23824	24222	+ 398
Zinkoxyd	23468	23352	— 116
Kupferoxyd	18440	18912	+ 472

Digitized by Google

Die Differenz beträgt demnach für Kobaltoxydul 3 Proc., für Kadmiumoxyd 1,7 und für Kupferoxyd 2,6 Proc. der Neutralisationswärme und ist jedesmal positiv. Die übrigen Differenzen betragen 0,2 bis 1,2 Proc. bald positiv, bald negativ.

Als endgültiges Resultat werde ich nach dem oben Entwickelten das Mittel der beiden Beobachtungsreihen annehmen, mit Ausnahme der durch Fällung mit Kali für Kobalt, Kadmium und Kupfer erhaltenen Werthe, deren Neutralisationswärme daher nur aus der Barytfällung abgeleitet ist. Die Werthe sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Bekanntlich existirte schon seit vielen Jahren eine Messung der Neutralisationswärme dieser Basen in den Arbeiten von Favre und Silbermann. Die von ihnen benutzte Methode bestand in der Fällung der Basen durch Kali; die Zahlen sollten demnach mit der einen meiner Versuchsreihen direkt vergleichbar sein; da meine beiden Reihen verhältnissmässig nur wenig differiren, werde ich die von mir als endgültig betrachteten Resultate mit den der genannten Forscher zusammenstellen und die Differenzen dieser Resultate von den meinigen angeben.

(MO^2H^2, H^2SO^4Aq)

M	Thomsen	Favre und Silbermann Differenz
Mg	31216°	— 2336°
Mn	26484	— 2334
Ni	26112	— 2248
Co	24672	— 1112
Fe	24920	— 3176
Cd	23824	— 3344
Zn	23410	— 2500
Cu	18440	— 3000

Die Angaben von Favre und Silbermann weichen demnach von den meinigen um 4½ bis 15 Proc. der Neutralisationswärme, ab, ganz ähnliche Differenzen, wie ich sie schon früher für die Neutralisationswärme der Alkalien nachgewiesen habe. Nun tritt

Digitized by Google

aber das sehr bezeichnende Verhalten ein, dass, während die von jenen Physikern bestimmte Neutralisationswärme für die in Wasser löslichen Basen Natron, Kali und Ammoniak, auf Schwefelsäure, Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure bezogen, um ein Bedeutendes (bis 14 Proc.) zu hoch ausfiel (siehe oben S. 325), ist im Gegentheil die Neutralisationswärme der in Wasser unlöslichen Basen der Magnesiareihe von den genannten Forschern um fast dieselbe Differenz zu niedrig gefunden worden. Diese anscheinenden Widersprüche stehen aber in genauem Zusammenhang mit einander und bestätigen das von mir oben, wie auch schon früher (Ber. chem. Ges. II, 701) ausgesprochene Urtheil, dass das Quecksilbercalorimeter alle direkten Bestimmungen absolut zu hoch (die negativen Werthe demnach numerisch zu klein) angegeben hat. Die Neutralisationswärme der löslichen Basen ist direkt bestimmt worden und fällt demnach zu hoch aus; die der unlöslichen Basen ist dagegen indirekt bestimmt worden, während die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung der schwefelsauren Salze durch Kali das direkte Resultat der Untersuchung ist, und ist dieses ebenfalls zu hoch ausgefallen. Da nun die Neutralisationswärme dieser Basen durch Subtraction der letztgenannten zu hoch gefundenen Grössen von der Neutralisationswärme des Kalis erhalten wurde, so könnten die beiden Abweichungen sich gegenseitig aufheben, wenn sie gleich gross ausgefallen wären; aber zufälligerweise ist die Abweichung der Neutralisationswärme des schwefelsauren Kalis (und Natrons) kleiner als diejenigen der übrigen Bestimmungen dieser Forscher (siehe S. 325), und deshalb ist die Neutralisationswärme der Basen der Magnesiagruppe zu niedrig ausgefallen. Entscheidend für die Ungenauigkeit der genannten mit dem Quecksilbercalorimeter durchgeführten Versuche ist die Zersetzung der schwefelsauren Magnesia durch Kali; wären die von Favre und Silbermann bestimmten Neutralisationswärmen für die schwefelsauren Salze des Kalis und der Magnesia genau, so müsste bei der Zersetzung der schwefelsauren Magnesia mittelst Kalihydrat eine Wärmeentwicklung von 3286^c eintreten, während ich — 88^c gefunden habe; der Versuch zeigt eine Temperaturveränderung von nur 0,006 Grad, während nach den Zahlen von F. und S. eine Aenderung von 0,228 Grad eintreten sollte!

Digitized by Google

Ich bin fest überzeugt, dass der Gebrauch des Quecksilbercalorimeters die Wissenschaft mit vielen ungenauen Zahlen belastet hat.

Mit den älteren Versuchen von Th. Andrews lassen sich die meinigen nicht vergleichen, weil jene mit wasserfreien Basen angestellt sind.

Die Neutralisationswärme für wasserfreies Kupferoxyd und Schwefelsäure habe ich direkt gemessen, indem ich das Oxyd in einem Ueberschuss der Säure löste. Das Oxyd enthielt 3,28 Proc. Feuchtigkeit; für jeden Versuch wurde 2,50 Grm. d. h. 2,418 Grm. trocknes Oxyd benutzt und $\frac{1}{16}$ Molecül Schwefelsäure in 400 Grm. Wasser gelöst. Die Berechnung der entwickelten Wärmemenge geschieht nach der Formel

$$R = \frac{79,4}{2,418} \cdot 409\ (t_2 - t_1).$$

Die Quantität der Schwefelsäure beträgt sehr nahe 2 Molecüle auf 1 Molecül Kupferoxyd, und die Wärmeentwicklung entspricht demnach der Bildung des sauren Salzes.

$(CuO, 2SO^4H^2Aq)$

No.	T	t_1	t_2	R
	0	0	0	
603. b	18,5	17,890	19,240	18130^c
		17,140	18,490	18130

Da nun die Wärmetönung bei der Reaction der Schwefelsäure auf Kupfersulfat, Molecül auf Molecül, in wässriger Lösung -676^c beträgt, so erhält man für die Wärmetönung bei der Bildung des normalen Kupfersulfats in wässriger Lösung

$$(CuO, SO^4H^2Aq) = 18806^c.$$

Die Neutralisationswärme der Magnesia ist ebenso gross wie die der Alkalien und alkalischen Erden, während sie die der übrigen Basen und selbst die des Ammoniaks bedeutend übersteigt. Dieses ist ein ferneres Argument für die Stellung der Magnesia zwischen den alkalischen Erden. Freilich ist die Magnesia in Wasser unlöslich, aber man wird sich erinnern, dass die Löslichkeit der alkalischen Erden mit dem Atom-

Digitized by Google

gewicht steigt; sie ist am kleinsten für Kalk, am grössten für Baryt; nun ist aber Mg = 24, Ca = 40, Sr = 88 und Ba = 136, und die Unlöslichkeit des Magnesiumhydrats gestaltet sich demnach zu einer Regelmässigkeit anstatt zu einer Anomalie. Ferner bildet das Magnium ein in Wasser lösliches Sulfhydrat $Mg.S^2H^2$, das, wie ich schon oben Seite 269 erwähnt habe, sich leicht durch doppelte Zersetzung von Baryumsulfhydrat mit schwefelsaurer Magnesia rein darstellen lässt; auch hierdurch schliesst sich das Magnesium dem Calcium an. Auf die Neutralisationswärme der anderen Basen dieser Gruppe werde ich am Schlusse dieser Abhandlung zurückkommen.

5. Zersetzung der Sulfate durch Baryumchlorid.

Um die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation dieser Basen mit Chlorwasserstoffsäure zu bestimmen, habe ich die schwefelsauren Salze durch Chlorbaryum zersetzt. Die Concentration und die Quantität der benutzten Flüssigkeiten war dieselbe wie in den übrigen Versuchen.

$(BaCl^2Aq, MSO^4Aq)$

No.	*M*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	*R*
		0	0	0	0			
604	Mg	18,1	18,178 18,285	17,920 17,878	18,420 18,450	351° 349	$\frac{1}{16}$	5600°
605	Mn	19,2	18,938 18,945	18,800 18,655	19,240 19,170	350 350	$\frac{1}{16}$	5600
606	Co	18,2	17,820 17,945	18,455 18,200	18,520 18,450	357 354	$\frac{1}{16}$	5688
607	Cd	19,2	18,835 18,838	19,028 18,887	19,310 19,240	356 355	$\frac{1}{16}$	5683
608	Zn	18,0	18,218 18,227	18,175 17,985	18,565 18,465	348 340	$\frac{1}{16}$	5504
609	Cu	18,0	18,200 18,135	18,314 18,200	18,630 18,540	351 351	$\frac{1}{16}$	5616

Digitized by Google

Werden die hier gewonnenen Zahlen von 9112ᶜ, der Differenz zwischen der Neutralisationswärme des schwefelsauren Baryts und des Chlorbaryums, subtrahirt, so erhält man die Differenz der Neutralisationswärme der schwefelsauren und chlorwasserstoffsauren Salze dieser Basen. Schon vorher hatte ich diese Differenz nach der Methode der partiellen Zersetzung gemessen (siehe oben S. 140), und gebe ich in der folgenden Tabelle eine Vergleichung der beiden Resultate.

$$(MO^2H^2, H^2SO^4Aq) - (MO^2H^2, 2\,HClAq)$$

M	Partielle Zersetzung	Doppelte Zersetzung	Differenz
Mg	3522ᶜ	3512ᶜ	− 10ᶜ
Mn	3584	3512	− 72
Ni	3514	—	—
Co	3588	3424	−164
Fe	3588	—	—
Cd	—	3429	—
Zn	3588	3608	+ 20
Cu	3544	3496	− 48

Die Uebereinstimmung der nach diesen beiden ganz verschiedenen Methoden bestimmten Werthe ist sehr befriedigend, denn die grösste Abweichung (beim Kobalt) beträgt nur 6 bis 7 pro Mille der Neutralisationswärme des schwefelsauren Salzes, 24672ᶜ.

Da nun der Mittelwerth der ersten Reihe 3561ᶜ und derjenige der zweiten 3497ᶜ ist, so kann man mit Recht das Mittel dieser beiden Zahlen oder 3529ᶜ als die constante Differenz zwischen der Neutralisationswärme der schwefelsauren und chlorwasserstoffsauren Salzen der Basen der Magnesiareihe ansehen, denn die grösste in beiden Versuchsreihen gefundene Abweichung von diesem Mittel beträgt nur 4 pro Mille; für mehrere Metalle dieser Gruppe sind die Atomgewichte selbst kaum mit derselben Genauigkeit bestimmt.

Digitized by Google

6. Neutralisationswärme der chlorwasserstoffsauren Salze.

In der folgenden Tabelle stelle ich die in der angegebenen Weise von mir bestimmte Neutralisationswärme dieser Basen, auf Chlorwasserstoff bezogen, zusammen und gebe gleichzeitig die Abweichungen der von Favre und Silbermann gemachten Bestimmungen von den meinigen.

$(MO^3H^2, 2\,HClAq)$

M	Thomsen	Favre und Silbermann Differenz
Mg	27687°	— 1247°
Mn	22955	— 485
Ni	22583	— 1758
Co	21143	— 395
Fe	21391	— 1735
Cd	20295	— 4077
Zn	19881	— 3267
Cu	14911	— 2079

Die Abweichungen sind demnach sehr bedeutend; für Kadmium sogar 20 Proc. Wie für die schwefelsauren Salze sind auch hier die von Favre und Silbermann gefundenen Werthe zu niedrig, und die Ursache dieser Ungenauigkeit ist die oben S. 344 besprochene.

---

7. Lösungswärme der unlöslichen Sulfate.

Wie schon oben nachgewiesen, schliesst sich die Magnesia den alkalischen Erden an, und darf man somit annehmen, dass auch bei diesen dieselbe Differenz zwischen der Neutralisationswärme der schwefelsauren und salzsauren Salze wie bei jener besteht. Diese Differenz direkt aus den Neutralisations-Versuchen des Strontian- und Kalkwassers abzuleiten, ist nicht thunlich;

Digitized by Google

denn wegen der geringen Concentration dieser Lösungen, welche nur gestattet $\frac{1}{60}$ bis $\frac{1}{100}$ Molecül für jeden Versuch zu verwenden, kann leicht ein Fehler von 1 bis 2 Proc. in diese Bestimmungen eintreten; die Differenzen betragen 3080 und 3240^c, während der obige Mittelwerth 3529^c ist, aber schon 1 Procent der Neutralisationswärme beträgt in diesen Fällen 300^c. Es scheint mir deshalb weit natürlicher, die für die Magnesiareihe gefundene mit der für die Magnesia selbst sehr gut übereinstimmende Differenz von 3529^c als auch für die alkalischen Erden gültig anzunehmen. Unter dieser Voraussetzung können wir die Neutralisationswärme des schwefelsauren Baryts ohne Niederschlag aus derjenigen des Chlorbaryums, welche Bestimmung die normale Genauigkeit besitzt, berechnen; sie wird

$$27784^c + 3529^c = 31313^c.$$

Diese Grösse stimmt vollständig mit der Neutralisationswärme der Alkalien und alkalischen Erden überein. Die Präcipitationswärme des schwefelsauren Baryts ist dann die Neutralisationswärme mit Niederschlag minus derjenigen ohne Niederschlag oder

$$36896^c - 31313^c = 5583^c.$$

Oben (vergl. Seite 331) habe ich gezeigt, dass die Differenz der Präcipitationswärme des Baryum- und Strontiumsulfats etwa 5540^c sein muss, woraus dann folgt, dass diejenige des Strontiumsulfats gleich Null ist, ebenso wie diejenige des wasserhaltigen Calciumsulfats. Dagegen würde die Ausscheidung des Calciumsulfats als wasserfreies Salz von einer Wärmeabsorption begleitet sein, denn bei der Lösung dieses Salzes in Wasser entwickelt sich Wärme, und ebenso löst sich das wasserfreie Magnesiumsulfat mit bedeutender Wärmeentwicklung. Ueber die beiden letzten Processe liegen einige ältere Versuche von Hess vor, und können wir daher nun die Wärmetönung für alle vier wasserfreien Sulfate der alkalischen Erde numerisch angeben; es wird

$$\left.\begin{aligned}(BaSO^4, Aq) &= -\ 5580^c\\ (SrSO^4, Aq) &= \quad 0\end{aligned}\right\}\ \text{(Thomsen)}$$

$$(CaSO^4, Aq) = +\ 2960 \quad \text{(Hess)}$$

$$(MgSO^4, Aq) = +\ 20280 \quad \text{(Thomsen).}$$

Digitized by Google

Diese Zahlen sind in mehrfacher Beziehung interessant; denn erstens zeigen sie, dass die Affinität zum Wasser mit abnehmendem Moleculargewicht steigt; sie ist negativ für das Baryumsulfat, Null für das Strontiumsulfat, positiv für die beiden übrigen, so dass Baryumsulfat sich unter Wärmeabsorption in Wasser lösen würde, wenn es löslich wäre, Calcium- und Magnesiumsulfat (wasserfreies) dagegen unter Wärmeentwicklung. Ferner nimmt die Löslichkeit dieser Salze zu mit der Affinität zum Wasser, die beim Calcium- und Magnesiumsulfat so gross wird, dass die Salze wasserhaltig auskrystallisiren. Endlich ist die Differenz der Werthe für Baryum- und Calciumsulfat, 8540°, sehr nahe die Hälfte der Differenz der für Magnesiumsulfat und Calciumsulfat gefundenen 2.8660°, was doch vielleicht mehr als ein Zufall betrachtet werden muss.

Die Präcipitationswärme der Sulfate der Alkalien zeigt ein dem oben besprochenen ganz analoges Verhalten, doch gehören derartige Bestimmungen in einen ferneren Abschnitt meiner Arbeiten; hier habe ich nur die besprochenen Salze betrachtet, um die Neutralisationswärme des Baryumsulfats mit den übrigen in Einklang bringen zu können.

---

8. Zersetzung der Sulfate durch Baryumnitrat.

Die Neutralisationswärme der salpetersauren Salze habe ich nur für Magnesium, Kadmium und Kupfer untersucht; da diese drei Salze eine so grosse Uebereinstimmung mit den entsprechenden Chlorverbindungen zeigen, so ist es durchaus gerechtfertigt das für jene gefundene Verhalten auch als für diese gültig zu betrachten. Die Bestimmung geschah durch Zersetzung der fraglichen schwefelsauren Salze durch salpetersauren Baryt auf dieselbe Weise wie schon öfters besprochen. Das Detail der Versuche ist folgendes:

Digitized by Google

(BaN^2O^6Aq, MSO^4Aq)

No.	*M*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	*R*
		0	0	0	0			
610	Mg	18,5	18,520 18,080	18,628 18,465	18,900 18,602	307c 310	$\frac{1}{16}$	4936c
611	Cd	18,5	18,340 18,620	18,448 18,367	18,735 18,830	322 319	$\frac{1}{16}$	5128
612	Cu	18,4	18,638 18,622	18,305 18,218	18,805 18,755	318 317	$\frac{1}{16}$	5080

Werden diese Werthe von der Differenz der Neutralisationswärme des schwefelsauren und salpetersauren Baryts (No. 547 und 571) (36896c — 28264c = 8632c) abgezogen, so bleibt die Differenz der Neutralisationswärme der schwefelsauren und salpetersauren Salze dieser Basen, beziehungsweise 3696, 3504 und 3552c. Das Mittel aus diesen drei Bestimmungen ist 3584c; die grösste Abweichung vom Mittelwerth zeigt sich bei Magnesia und war 4 pro Mille der Neutralisationswärme. Man kann demnach ohne merklichen Fehler die Neutralisationswärme der salpetersauren Salze um 3584c geringer als diejenige der schwefelsauren Salze setzen und erhält dann für die Neutralisationswärme der salpetersauren Salze folgende Grössen, denen ich zur Vergleichung mit den Bestimmungen von Favre und Silbermann die Differenzen dieser von den meinigen beifüge.

$(MO^2H^2, 2HNO^3Aq)$

M	Thomsen	Favre und Silbermann Differenz
Mg	27635c	— 1955c
Mn	22903	— 1203
Ni	22531	— 1631
Co	21091	— 1179
Fe	21339	— 2033
Cd	20243	— 4017
Zn	19829	— 3183
Cu	14859	— 2059

Digitized by Google

Die Resultate der genannten Forscher zeigen auch hier wieder eine grosse negative Differenz. Die Neutralisationswärme habe ich freilich nur für drei der aufgeführten acht Salze bestimmt, da aber die Untersuchung über die Neutralisation mit Chlorwasserstoffsäure eine constante Differenz zwischen der Neutralisationswärme der Chlorverbindungen und der schwefelsauren Salze zeigte, welche der obigen fast gleich ist, und da auch für andere Säuren, wie die Aethylschwefelsäure und die Essigsäure, dasselbe Resultat sich herausstellt, so kann man mit vollem Rechte den Schluss ziehen, dass die Salze der Magnesiabasen isodyname Reihen bilden, für welche diese constante Differenz sich nothwendig ergeben muss (siehe Seite 12—14).

---

9. Zersetzung der Sulfate durch äthylschwefelsaures Baryt.

Um die Neutralisationswärme der Aethylschwefelsäure zu messen, habe ich die Kobalt- und Kupfersulfate mit äthylschwefelsaurem Baryt zersetzt.

$(BaC^4H^{10}S^2O^8Aq, MSO^4Aq)$

No.	M	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0			
613	Co	17,9	17,565	17,875	18,030	241^c	$\frac{1}{24}$	5784^c
614	Cu	17,9	17,920	17,600	17,960	239	$\frac{1}{24}$	5736

In diesen Versuchen ist $a = 300$ und $b = 600$ Grm., die übrigen Constanten haben die gewöhnlichen Werthe. Nun beträgt nach dem Versuch No. 585 die Differenz der Neutralisationswärme des schwefelsauren und des äthylschwefelsauren Baryts 9336^c. Ziehen wir von dieser Grösse die durch die Versuche gefundenen Werthe ab, so bleibt die Differenz zwischen der Neutralisationswärme des schwefelsauren und äthylschwefelsauren Salzes der fraglichen Basis, für Kobalt 3552^c und für Kupfer 3600^c; das Mittel dieser beiden Bestimmungen ist 3576^c und den für die Salpetersäure und Chlorwasserstoff gefundenen analogen Differenzen 3581 und 3529^c vollkommen gleich. Hieraus folgt, dass die

Digitized by Google

Chlorwasserstoffsäure, die Salpetersäure und die Aethylschwefelsäure mit derselben Basis der Magnesiareihe genau dieselbe Wärmemenge giebt. Die Abweichungen liegen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler.

---

10. Zersetzung der Sulfate durch Baryumdithionat.

Ueber das Verhalten der Unterschwefelsäure zu diesen Basen habe ich ebenfalls zwei Versuche angestellt und dazu das Magnesium- und Kadmiumsalz gewählt. Die Versuche sind die folgenden, in welchen die Constanten die früheren Werthe haben.

(BaS^2O^6Aq, MSO^4Aq)

No.	*M*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	*R*
		0	0	0	0			
615	Mg	19,2	19,312	18,700	19,365	341^c	$\frac{1}{16}$	5456^c
616	Cd	19,0	18,612	18,785	19,070	350	$\frac{1}{16}$	5600

Da nun nach dem Versuche No. 582 die Differenz zwischen der Neutralisationswärme des schwefelsauren und unterschwefelsauren Baryts 9136^c beträgt, so erhalten wir durch Subtraction der in den Versuchen No. 615 und 616 erhaltenen Resultate von 9136^c die Differenz der Neutralisationswärme der schwefelsauren und unterschwefelsauren Salze der beiden Basen oder 3680 und 3456^c. Das Mittel dieser beiden Zahlen ist 3568^c, während die analoge Differenz für die chlorwasserstoffsauren, salpetersauren und äthylschwefelsauren Salze 3529, 3581 und 3576^c beträgt; man kann hieraus den Schluss ziehen, dass

> alle vier Säuren, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Unterschwefelsäure und Aethylschwefelsäure, mit derselben Basis der Magnesiareihe dieselbe Wärmemenge bei der Neutralisation geben.

---

11. Zersetzung der Sulfate durch Baryumchlorat.

Die Neutralisationswärme der Chlorsäure habe ich nur für eine dieser Basen, nämlich für das Kupferoxyd untersucht.

Digitized by Google

$(BaCl^2O^6Aq, MSO^4Aq)$

No.	*M*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	*R*
617	Cu	18°,9	18°,955	18°,650	19°,090	300°	$\frac{1}{20}$	5950°
			18,752	18,800	19,095	295		

In diesen Versuchen ist $a = 360$ und $b = 540$ Grm., die übrigen Constanten wie gewöhnlich. Nach dem Versuch No. 580 beträgt die Differenz der Neutralisationswärme des schwefelsauren und chlorsauren Baryts 8840°, und diejenige zwischen der Neutralisationswärme der entsprechenden Kupfersalze beträgt dann 8840 – 5950° = 2890°; die Differenz ist hier wie auch für die Barytsalze kleiner als sie für die entsprechenden Salze der eben besprochenen Säuren gefunden ist, oder mit anderen Worten: die Neutralisationswärme für das chlorsaure Kupferoxyd ist grösser als diejenige der Kupfersalze der besprochenen Säuren; es ist nämlich

$$(CuO^2H^2, H^2Cl^2O^6Aq) = 18440 - 2890 = 15550^c,$$

und wahrscheinlich würde sich dasselbe Verhalten für die übrigen chlorsauren Salze der Magnesiagruppe herausstellen.

---

12. Zersetzung der Sulfate durch Baryumacetat.

Die Neutralisationswärme der essigsauren Salze der Magnesiareihe habe ich für zwei Salze, nämlich das Zink- und das Kupfersalz durch Zersetzung deren Barytsalze durch Natriumsulfat gemessen; gleichzeitig habe ich auch die Neutralisationswärme des Kupfersalzes durch Zersetzung desselben mit Barytwasser bestimmt, um eine Controle für meine Messungen zu haben, und aus demselben Grunde das schwefelsaure Natron und Kali mit essigsaurem Baryt gefällt, wodurch die schon vorher von mir bestimmte Neutralisationswärme der Natronsalze geprüft und eine Continuität mit den eben besprochenen Versuchen erreicht wurde. Die Versuchsdaten sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Digitized by Google

$(BaC^4H^6O^4Aq, MSO^4Aq)$.

No.	M	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0			
618	Na^2	18,2	18,002	18,145	18,320	210^c	$\frac{1}{24}$	5040^c
619	K^2	18,2	18,240	18,028	18,325	214	$\frac{1}{24}$	5136
620	Zn	18,2	18,037	17,955	18,185	192	$\frac{1}{24}$	4608
621	Cu	18,2	18,175	17,800	18,115	182	$\frac{1}{24}$	4368

In diesen Versuchen ist $a = 300$ und $b = 600$ Grm.; die übrigen Constanten haben die gewöhnlichen Werthe. Da nun nach Versuch No. 583 die Differenz der Neutralisationswärme des schwefelsauren und essigsauren Baryts 9992^c beträgt, so erhält zufolge der Formel

$$(MO^2H^2Aq, 2C^2H^4O^2Aq) = (MO^2H^2Aq, SO^4H^2Aq) + R - 9992^c$$

die Neutralisationswärme der essigsauren Salze die Werthe:

Natron	26426^c
Kali	26432
Zinkoxyd	18026
Kupferoxyd	12816.

Von diesen Zahlen kann ich nun zwei controliren; erstens habe ich schon vorher die Neutralisationswärme des essigsauren Natrons im No. 499 direkt gemessen und dafür 26790^c gefunden, und zweitens habe ich im folgenden Versuch die Neutralisationswärme des Kupfersalzes durch Zersetzung desselben mit Baryt bestimmt.

$(CuC^4H^6O^4Aq, BaO^2H^2Aq)$

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	gr	0	0	0	0			
622	450	19,5	18,700	19,060	19,833	877^c	$\frac{1}{16}$	14072^c
			18,685	19,037	19,820	882		

Nun ist aber die Neutralisationswärme des essigsauren Baryts nach No. 583 gleich 26904, und berechnet sich hieraus die Neutralisationswärme des essigsauren Kupferoxyds zu 26904 — 14072^c = 12832^c oder genau wie oben.

Digitized by Google

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der hier gefundenen Werthe mit denjenigen von Favre und Silbermann.

$(B, 2C^2H^4O^2Aq)$

B	Thomsen	Favre u. Silbermann	Differenz
$Na^2O^2H^2Aq$	26608	27200°	+ 592°
$K^2O^2H^2Aq$	26432	27946	+ 1514
ZnO^2H^2	18026	15440	− 2586
CuO^2H^2	12824	10528	− 2296

Das Resultat dieser Vergleichung ist wieder das schon öfters gefundene, dass die von Favre und Silbermann bestimmten Neutralisationswärmen der löslichen Basen zu hoch und diejenigen der unlöslichen Basen zu niedrig sind, und dass die Abweichungen sehr bedeutend sein können.

Für die essigsauren Salze der Magnesiareihe können wir somit die Neutralisationswärme um 5500° kleiner als diejenigen der entsprechenden schwefelsauren Salze annehmen.

---

13. Rückblick auf die Resultate der Untersuchung über die Basen der Magnesiagruppe.

Die Wärmetönung der Neutralisation dieser Basen durch Schwefelsäure wurde aus der Zersetzung ihrer schwefelsauren Salze durch Barythydrat bestimmt; dieselbe ist gleich der Differenz zwischen der Neutralisationswärme des schwefelsauren Baryts und der Wärmetönung der Zersetzung ihrer Sulfate durch Barythydrat. Die Resultate dieser Versuche wurden durch eine andere Gruppe von Versuchen controlirt, in welchen dieselben Sulfate durch Kalihydrat zersetzt wurden. Die aus diesen beiden Versuchsgruppen berechneten Werthe für die Neutralisationswärme stimmen gut mit einander überein; nur beim Kobalt- und dem

Digitized by Google

Kupferoxyd bildet sich ein kalihaltiger Niederschlag, wodurch die Wärmetönung der Zersetzung erhöht wird; für diese Basen kann demnach nur die aus der Zersetzung durch Barythydrat berechnete Neutralisationswärme benutzt werden, bei den andern ist dieselbe als Mittelwerth der Resultate der beiden Versuchsgruppen berechnet.

Die folgende Tabelle enthält die so berechneten Werthe der Neutralisationswärme der Sulfate dieser Basen.

B	(B, H^2SO^4Aq)
MgO^2H^2	31216^c
MnO^2H^2	26484
NiO^2H^2	26112
FeO^2H^2	24920
CoO^2H^2	24672
CdO^2H^2	23824
ZnO^2H^2	23410
CuO^2H^2	18440

Die Basen der Magnesiareihe besitzen eine sehr verschieden grosse Neutralisationswärme. Dieselbe ist am grössten für Magnesia, am kleinsten für Kupferoxyd, und zwischen diese beiden Grenzen reihen sich die übrigen 6 Basen in drei Paaren ein: Mangan- und Nickeloxydul, Eisen- und Kobaltoxydul, Kadmium- und Zinkoxyd, für welche die Neutralisationswärme paarweise fast gleich gross ist. Dagegen finden wir in dieser Gruppe von Basen nicht wie in der Gruppe der Alkalien und alkalischen Erden für alle Glieder eine gleich grosse Neutralisationswärme.

Die Neutralisationswärme der Magnesia ist 31216^c oder genau soviel wie die der Alkalien und alkalischen Erden incl. des Thalliumoxydulhydrats, für welches wir 31150^c fanden, und diese Uebereinstimmung ist ein fernerer Beweis für die Berechtigung der Gruppirung des Magnesia zwischen den alkalischen Erden, mit denen sie viele andere Eigenschaften gemeinschaftlich zeigt, z. B. Isomerie einiger Salze, Löslichkeit des Magnesiumsulfhydrats u. s. w. Die Neutralisationswärme der Magnesia ist grösser als die des Ammoniaks (28150^c), und Magnesia zersetzt

Digitized by Google

im Einklange hiermit die Ammoniaksalze. Dagegen ist die Neutralisationswärme der übrigen Basen dieser Gruppe geringer als beim Ammoniak.

Um die Neutralisationswärme bei der Reaction von Chlorwasserstoffsäure auf diese Basen zu messen, wurden die Sulfate derselben durch Baryumchlorid zersetzt; es zeigte sich nun, dass bei allen diesen Zersetzungen eine gleichgrosse Wärmeentwicklung entsteht, wie aus der folgenden Tabelle erhellt.

M	$(Ba\,Cl^2\,Aq, M\,S\,O^4\,Aq)$
Mg	5600°
Mn	5600
Co	5688
Cd	5683
Zn	5504
Cu	5616

Aus dieser Uebereinstimmung folgt, dass eine constante Differenz zwischen der Neutralisationswärme der schwefelsauren und chlorwasserstoffsauren Salze der Basen der Magnesiareihe stattfindet.

Ganz dasselbe Resultat haben die Versuche über die partielle Zersetzung der chlorwasserstoffsauren Salze durch Schwefelsäure und der schwefelsauren Salze durch Chlorwasserstoffsäure (vergl. Seite 140) gegeben.

Wir fanden allerdings dort noch geringere Differenzen, weil die Methode der partiellen Zersetzung genauere Resultate zu geben vermag als die einfache Zersetzung. Der Mittelwerth der obenstehenden Zahlen ist 5615°; wird dieser von 9112° d. h. von der Differenz der Neutralisationswärme des Baryumsulfats und des Baryumchlorids abgezogen, so bleibt 3497° als die Differenz der Neutralisationswärme der schwefelsauren und chlorwasserstoffsauren Salze der Magnesiareihe. Durch die Methode der partiellen Zersetzung fanden wir für diese Differenz 3561°, (3514 bis 3588°), welche Zahl nur um 64° oder 2 bis 4 pro mille der Neutralisationswärme von 3497° abweicht. Man ist demnach berechtigt, eine constante Differenz von etwa 3529° zwi-

Digitized by Google

schen der Neutralisationswärme der beiden Reihen von Salzen anzunehmen.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen die salpetersauren Salze dieser Basen. Die Neutralisationswärme derselben wurde durch Zersetzung von Baryumnitrat durch Sulfate dieser Basen untersucht, und zeigte sich auch hier eine constante Wärmeentwicklung bei der doppelten Zersetzung, nämlich 5048°. Wird diese von 8632° d. h. von der Differenz der Neutralisationswärme des Baryumsulfats und Baryumnitrats abgezogen, so bleibt 3584° als Differenz der Neutralisationswärme der schwefelsauren und salpetersauren Salze dieser Basen. Dieser Werth fällt nun ganz mit dem oben für die Chlorwasserstoffsäure gefundenen 3529° zusammen, und es folgt daraus, dass die Salpetersäure und die Chlorwasserstoffsäure mit den Basen der Magnesiareihe dieselbe Neutralisationswärme besitzen und zwar eine um 3550° geringere als die Schwefelsäure.

Aus der Zersetzung der Sulfate dieser Basen durch Barytsalze der Unterschwefelsäure, der Aethylschwefelsäure, der Chlorsäure und der Essigsäure ist die Neutralisationswärme derselben für die genannten Säuren bestimmt worden. Das Resultat dieser Untersuchung ist, dass die Unterschwefelsäure und die Aethylschwefelsäure genau dieselben Neutralisationswärmen besitzen wie die Salpetersäure und die Chlorwasserstoffsäure, und zwar ist dieselbe beziehungsweise um 3568, 3576, 3584 und 3529° geringer als bei der Schwefelsäure. Dagegen scheint die Neutralisationswärme für die Chlorsäure etwas höher als für die vier Säuren zu sein; sie ist indessen nur für das Kupfersalz gemessen worden; die Essigsäure zeigt wieder eine viel geringere Neutralisationswärme, und zwar um 5200° kleiner als diejenige der Schwefelsäure.

Aus der Neutralisationswärme für Schwefelsäure findet man demnach durch Subtraction von 3520 bis 3580° diejenige der Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Unterschwefelsäure und Aethylschwefelsäure, und durch Subtraction von 5200° die Neutralisationswärme der essigsauren Salze der Basen der Magnesiareihe.

Digitized by Google

C. Beryllerde, Thonerde, Chromoxyd und Eisenoxyd.

(Aus Pogg. Annalen 1871, Bd. 143, Seite 488—508.)

Die Sesquioxyde des Aluminiums, Chroms und Eisens bilden bekanntlich eine besondere, durch gemeinschaftliche Eigenschaften wohl charakterisirte Gruppe von Oxyden, deren bekanntesten Verbindungen die Doppelsalze der Schwefelsäure (Alaune) und die Chlorverbindungen sind. Ob die Beryllerde sich diesen Oxyden anschliesst und die Formel Be_2O_3 hat, oder ob sie der Magnesiareihe mit der Formel BeO angehört, war damals (1871) noch eine nicht hinlänglich beantwortete Frage. Ich habe deshalb die Neutralisationserscheinungen dieser Base etwas genauer untersucht. An diese Untersuchung schliesst sich nun die 3 Jahre später durchgeführte über die Oxyde des Lanthans, Ceriums, Didyms, Yttriums und Erbiums (vergl. Seite 372 ff.).

1. Beryllerde.

Die Beryllerde wurde als schwefelsaures Salz, vollkommen rein und schön in Quadratoktaëdern krystallisirt, verwandt; das Salz hatte die Zusammensetzung $BeSO_4 + 4H_2O$. Die benutzte Lösung desselben enthielt auf jedes Molecül der angegebenen Formel 400 Molecüle Wasser; die Concentration war demnach die gewöhnlich von mir benutzte. Die Lösung wurde durch Kalihydrat zersetzt, indem auf jedes Molecül Beryllerde $\frac{2}{3}$, 1, $\frac{4}{3}$ und 2 Molecüle Kalihydrat angewendet wurden; im letzten Falle ist die Zersetzung vollständig, da das Kali zur Neutralisation

Digitized by Google

der ganzen Säuremenge ausreicht. Im Allgemeinen war das Verhalten dieser Lösungen folgendes.

Die Lösung des normalen Beryllsulfats reagirt stark sauer; wird zu dieser Lösung $\frac{2}{3}$ Molecül Kalihydrat hinzugesetzt, so bildet sich kein Niederschlag und die Reaction der Flüssigkeit ist fortwährend stark sauer, obgleich $\frac{1}{3}$ der Säure durch Kalihydrat gesättigt ist. Wird die Lösung des Beryllsulfats mit 1 Mol. Kalihydrat versetzt, so bildet sich ebenfalls kein Niederschlag, und die Lösung reagirt fortwährend stark sauer, obgleich die Hälfte der Säure neutralisirt ist. Erst wenn $\frac{3}{2}$ Mol. Kalihydrat hinzugefügt werden, entsteht ein reichlicher Niederschlag, und die Lösung reagirt nur noch schwach sauer; es sind jetzt $\frac{3}{4}$ der Säuremenge neutralisirt. Werden endlich 2 Molecüle Kalihydrat hinzugefügt, so wird die Fällung vollständig und die Flüssigkeit reagirt neutral oder schwach alkalisch.

Ein ähnliches Verhalten zeigt die Thonerde. Wird eine warme und verdünnte Lösung von Alaun mit Natron versetzt, so löst sich der anfangs entstandene Niederschlag wieder auf, und erst wenn dem Molecül der Alaunlösung $\frac{3}{2}$ Molecüle Natron hinzugesetzt worden sind, beginnt eine constante Fällung; die Flüssigkeit ist aber noch immer sauer. Wird die Natronmenge weiter vergrössert, so vermehrt sich der Niederschlag, aber erst wenn 5 Molecüle Natronhydrat hinzugesetzt worden sind, tritt eine neutrale Reaction der Flüssigkeit ein; es sind nun die $\frac{5}{6}$ der ganzen Säuremenge an Natron gebunden. Wird die Natronmenge auf $5\frac{1}{2}$ Molecüle vermehrt, so beginnt die alkalische Reaction der Flüssigkeit, und die Fällung ist vollständig; ein Sechstel der Schwefelsäuremenge ist demnach als basisches Salz niedergeschlagen worden.

Obgleich die Fällung bei der Thonerde früher eintritt als bei der Beryllerde, so ist doch die Analogie in dem Verhalten beider Oxyde sehr deutlich, während die Beryllerde in dieser Beziehung ganz von den Basen der Magnesiareihe abweicht.

Das Detail der Versuche, in welcher die schwefelsaure Beryllerde theils mit Kalihydrat, theils mit Chlorbaryum zersetzt wurde, giebt die folgende Tabelle:

Digitized by Google

(BeSO⁴Aq, nKOHAq)

No.	n	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0			
623	$\frac{2}{3}$	18,0	18,000	18,062	18,452	350°	$\frac{1}{18}$	6300°
624	1	17,8	17,800	18,083	18,540	496	$\frac{1}{18}$	8928
625	$\frac{4}{3}$	17,8	17,805	18,425	18,870	619	$\frac{1}{18}$	11142
626	2	18,0	17,845	18,102	19,000	842	$\frac{1}{18}$	15192
			17,735	18,140	18,970	846		

(BeSO⁴Aq, BaCl²Aq)

No.	n	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
627	2	17,8	17,773	17,860	18,260	370	$\frac{1}{18}$	6660

In allen diesen Versuchen ist $a = b = 400$ Grm., $p = 9,7$ Grm. und $q = 12°$. Aus den ersten Versuchen folgt die Neutralisationswärme des schwefelsauren Salzes, aus dem letzten die der Chlorwasserstoffverbindung.

Der Kürze halber bezeichne P das Molecül der Beryllerde (BeO), Q und K dasjenige der Schwefelsäure und des Kalihydrats; die in den ersten vier Versuchen stattfindende Reaction lässt sich dann folgendermassen auflösen:

$$(PQ, nK) = \frac{n}{2}(K^2, Q) + (P, (1 - \frac{n}{2})\, Q) - (P, Q) = R.$$

Setzen wir $n = 2$, so ist nach Versuch No. 626

$$(K^2, Q) - (R, Q) = 15192°;$$

da nun (K^2, Q) die Neutralisationswärme des schwefelsauren Kalis oder 31288° bezeichnet, so erhalten wir als Neutralisationswärme des schwefelsauren Beryllerde

$$(P, Q) = (BeO^2H^2, H^2SO^4Aq) = 16096°.$$

Setzen wir nun successive $n = \frac{4}{3}$, 1 und $\frac{2}{3}$ unter Benutzung der entsprechenden Werthe für P, so erhalten wir die Wärmeentwicklung,

Digitized by Google

welche durch die Reaction eines Molecüls Beryllerde auf verschiedene Quantitäten Schwefelsäure entsteht, oder indem wir $1 - \frac{n}{2} = m$ setzen:

m	(BeO^2H^2, mH^2SO^4Aq)
$\frac{1}{3}$	6380°
$\frac{1}{2}$	9378
$\frac{2}{3}$	11967
1	16096

Bei der Reaction der Schwefelsäure auf Beryllerde steigt demnach die Wärmeentwicklung nicht der Säuremenge proportional, und zwar zeigen die ersten Theile der Schwefelsäure eine etwas stärkere Wärmeentwicklung als die folgenden.

Dies scheint mir darauf hinzudeuten, dass das schwefelsaure Salz des Berylliums nicht der einfachen Formel $BeSO^4$ entspricht, sondern dass es wahrscheinlicher analog der schwefelsauren Thonerde zusammengesetzt ist.

Wenn die Wärmetönung der partiellen Neutralisation der Beryllerde, auf das Molecül $Be_2O_6H_6$ bezogen, berechnet wird, so erhält man die folgenden Werthe:

p	$(Be^2O^6H^6, pSO^4H^2Aq)$
1	19140°
$\frac{3}{2}$	28134
2	35901
3	48288

und die Wärmetönung ist demnach für

das erste Mol.:	H_2SO_4	19140°
„ zweite „	„	16761
„ dritte „	„	12387.

In allen drei Reactionen wird die Beryllerde von der Schwefelsäure gelöst, aber erst in der dritten Reaction bildet sich das normale Salz.

Digitized by Google

2. Eisenchlorid und Natronhydrat.

Ob die schwefelsauren Salze der Sesquioxyde ein analoges thermisches Verhalten zeigen, lässt sich weniger leicht entscheiden, weil die Fällung der basischen Salze die Fortdauer der Reaction hindert. Dagegen lässt sich das Verhalten des Eisenchlorids gegen Alkali benutzen.

Wird zu einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid eine ebenfalls verdünnte Lösung von Natronhydrat hinzugesetzt, so entsteht keine dauernde Fällung von Eisenoxyd, ehe fast die ganze Chlormenge des Chlorids auf das Natrium übergeführt worden ist. Man kann nach und nach zu jedem Molecül Eisenchlorid, Fe_2Cl_6, bis 5 Molecüle Natronhydrat hinzusetzen, und der gebildete Niederschlag löst sich fast sogleich wieder; bei etwas stärkerer Verdünnung kann man selbst $5\frac{1}{2}$ Molecüle Natron hinzusetzen, ohne dass ein dauernder Niederschlag entsteht. Die Flüssigkeit färbt sich tief braunroth, selbst wenn nur $\frac{1}{1000}$ von Eisenoxyd vorhanden ist, und ist als eine Lösung von Eisenoxyd in Wasser mit Chlornatrium vermischt zu betrachten; sie bietet die eigenthümliche Erscheinung dar, dass Schwefelsäure aus ihr basisch schwefelsaures Salz niederschlägt.

Ich habe die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung des Eisenchlorids mit Natronhydrat, wenn auf das Molecül Chlorid 2, 3, 4 und 6 Molecüle Natronhydrat reagiren, durch die folgenden Versuche gemessen:

$(Fe^2Cl^6Aq, nNaOHAq)$

No.	n	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0	0			
628	2	15,2	15,050	15,000	15,795	710°	$\frac{1}{24}$	17040°
629	3	15,2	14,890	15,700	16,062	703	$\frac{1}{36}$	25308
630	4	18,6	18,490	17,955	19,740	1392	$\frac{1}{24}$	33408
631	6	18,6	18,550	18,275	20,644	2042	$\frac{1}{24}$	49008

In diesem Versuch ist $a = b = 450$ Grm. und $q = 10°$.

Aus diesen Grössen berechnet man die Wärmeentwicklung bei der Reaction des Eisenoxydhydrats auf Chlorwasserstoffsäure

Digitized by Google

in verschiedenen Mengen, ganz so wie für die Beryllerde gezeigt wurde. Bezeichnet P Eisenoxyd, Q Chlorwasserstoffsäure und K Natronhydrat, so ist PQ^6 Eisenchlorid, und es wird

$$(PQ^6, nK) = n(Q, K) + (P, (6-n)\,Q) - (P, Q^6) = \frac{r}{s}.$$

Da nun (Q, K) die Neutralisationswärme des Chlornatriums oder 13744° ist, so wird für $n = 6$ nach Versuch No. 631 die Neutralisationswärme des Eisenchlorids

$$(P, Q^6) = (Fe^2O^6H^6, 6HClAq) = 33456^\circ.$$

Die Werthe für die partielle Neutralisation erhält man dann aus den andern drei Versuchen, wenn $m = n - 6$ gesetzt wird.

m	$(Fe^2O^6H^6, m\,HClAq)$
2	11888°
3	17532
4	23008
6	33456

Demnach giebt ein Molecül Eisenoxydhydrat bei der Reaction auf

das erste Doppel-Molecül Chlorwasserstoff	11888°
„ zweite „ „	11120
„ dritte „ „	10448.

Eine Vergleichung dieser Zahlen mit den oben für Beryllerde und Schwefelsäure mitgetheilten zeigt eine gewisse Analogie, indem hier wie dort die ersten Antheile Säure eine grössere Wärmeentwicklung geben als die folgenden, obgleich die Unterschiede beim Eisenchlorid nicht so stark sind wie bei der schwefelsauren Beryllerde.

---

3. Neutralisationswärme der Sulfate.

Die Neutralisationswärme der Thonerde, Chromoxyd und Eisenoxyd habe ich durch Zersetzung der entsprechenden Alaune mittelst Kali- und Barythydrat bestimmt.

Digitized by Google

Für die Fällung wurden 6 Molecüle Kalihydrat oder 3 Molecüle Barythydrat verwendet, wodurch dieselbe vollständig wird. Da die Vermischung der schwefelsauren Salze mit dem schwefelsauren Kali in verdünnter Lösung ohne merkbare Wärmetönung stattfindet, so kann man die Alaune anstatt der schwefelsauren Salze anwenden, welches den Vortheil darbietet, dass man mit leicht rein darstellbaren Verbindungen arbeiten kann. Zur Controle habe ich auch normales schwefelsaures Eisenoxyd mit 6 Mol. Kalihydrat zersetzt. Die Versuche sind nun die folgenden:

$(M^2K^2S^4O^{16}Aq, 6KOHAq)$

No.	M	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
			0	0	0			
632	Al	19,0°	18,928	18,495	19,390	632c	$\frac{1}{18}$	30528c
			18,905	18,500	19,390	640		
633	Cr	19,5	19,040	19,200	20,130	930	$\frac{1}{18}$	44544
			18,782	18,850	19,820	926		
634	Fe	17,6	17,275	17,627	18,815	1251	$\frac{1}{18}$	60120
			17,240	17,655	18,815	1254		

In diesen Versuchen ist $a = b = 450$ Grm, und die Constanten haben die gewöhnlichen Werthe. Werden die erhaltenen Werthe von dem Dreifachen der Neutralisationswärme des schwefelsauren Kalis oder 3.31288c abgezogen, so bleibt die Neutralisationswärme der schwefelsauren Salze dieser Basen für 3 Molecüle Schwefelsäure

Thonerde	63236c	= 3.21079
Chromoxyd	49320	= 3.16440
Eisenoxyd	33744	= 3.11248.

Um diese Grössen controliren zu können, habe ich Thonerdekalialaun durch Barytwasser und normales schwefelsaures Eisenoxyd durch Kalihydrat zersetzt; die beiden Versuche sind die folgenden, von welchen der erste der Reactionsformel $(Al^2K^2S^4O^{16}Aq, 3BaOAq)$ und der zweite der Formel $(Fe^2S^3O^{12}Aq, 6KOHAq)$ entspricht:

Digitized by Google

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	0	0	0	0			
635	18,0	17,728	17,945	18,780	800^c	$\frac{1}{60}$	48000^c
636	18,8	18,828	18,655	20,100	1249	$\frac{1}{48}$	59952

In dem ersten Versuch ist $a = 360$, $b = 480$ Grm.; in dem zweiten $a = b = 450$ Grm. Wird nun die erste dieser Grössen vom Dreifachen der Neutralisationswärme des Baryumsulfats, die zweite vom Sechsfachen des Kaliumsulfats abgezogen, so erhält man für die Neutralisationswärme der schwefelsauren Salze der Thonerde und des Eisenoxyds folgende Werthe:

Thonerde	3.20896^c
Eisenoxyd	3.11304,

welche von den oben gefundenen nur um 9 resp. 5 pro Mille differiren.

Die Neutralisationswärme der normalen schwefelsauren Salze der hier besprochenen vier Basen wird demnach, wenn wir für das Molecül der Beryllerde Be_2O_3 annehmen:

Beryllerdehydrat	3.16096^c
Thonerdehydrat	3.20987
Chromoxydhydrat	3.16440
Eisenoxydhydrat	3.11276.

Von den Sesquioxyden besitzt somit die Thonerde die grösste, das Eisenoxyd die kleinste Neutralisationswärme, was mit dem chemischen Charakter der schwefelsauren Salze dieser Basen auch gut übereinstimmt. Für die Thonerde fand Favre und Silbermann 21896^c, was einigermassen meiner Zahl sich nähert; für das Eisenoxyd dagegen 13472^c, welche Zahl um 20 Procent zu hoch ist.

---

4. Neutralisationswärme der chlorwasserstoffsauren Salze.

Die Neutralisationswärme dieser Basen, auf Chlorwasserstoff bezogen, habe ich in gewöhnlicher Weise durch Zersetzung der schwefelsauren Salze mit Chlorbaryum bestimmt,

Digitized by Google

indem ich anstatt der Sulfate der Thonerde und des Chromoxyds die entsprechenden Alaune wählte. Für das Eisenoxyd habe ich zugleich die Neutralisationswärme der Salpetersäure, Chlorsäure und Essigsäure aus der Zersetzung des schwefelsauren Eisenoxyds durch die Barytsalze der entsprechenden Säuren ermittelt. Die Versuche sind die folgenden:

$(M^2K^2S^4O^{16}Aq, 4BaCl^2Aq)$

No.	*M*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	*R*
637	Al	18,5°	17,900°	18,348°	18,555°	402°	$\frac{1}{64}$	25628°
			17,948	18,320	18,565	402		
638	Cr	18,5	17,905	18,355	18,540	383	$\frac{1}{64}$	24544
			17,900	18,120	18,420	384		

$(Fe^2S^3O^{12}Aq, 3BaQAq)$

No.	*BaQ*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	*R*
639	$BaCl^2$	19,2°	18,945°	18,765°	19,470°	572°	$\frac{1}{48}$	27432°
			18,843	18,575	19,322	571		
640	BaN^2O^6	18,5	18,418	18,150	18,860	537	$\frac{1}{48}$	25776
641	$BaCl^2O^6$	18,9	19,085	18,560	19,270	467	$\frac{1}{60}$	28020
642	$BaC^4H^6O^4$	19,0	18,770	18,760	19,220	425	$\frac{1}{48}$	20208
			18,960	19,226	19,545	422		

In No. 641 ist $a = 360$ und $b = 540$ Grm., in den übrigen $a = b = 450$ Grm.

Das Resultat der ersten Versuche No. 637 und 638 setzt sich aus folgenden sechs Gliedern zusammen:

$$R = \begin{cases} 4(BaO^2H^2Aq, SO^4H^2Aq) - 4(BaO^2H^2Aq, 2HClAq) \\ + (K^2O^2H^2Aq, 2HClAq) - (K^2O^2H^2Aq, SO^4H^2Aq) \\ + (M^2O^6H^6, 6HClAq) - (M^2O^6H^6, 3SO^4H^2Aq). \end{cases}$$

Digitized by Google

Die erste Differenz ist der schon oft benutzte Werth 4.9112°; die zweite beträgt nach der früher mitgetheilten — 3784°, und die dritte ist die Differenz der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure für die beiden Oxyde. Durch Zuhülfenahme dieser Werthe findet man für

Thonerde 36488 — 3784 — 25628° = 7036° = 3.2345°
Chromoxyd 36488 — 3784 — 24544 = 8120 = 3.2707

als Differenz der Wärmeentwicklung bei der Einwirkung von 3 Molecülen Schwefelsäure und 6 Molecülen Chlorwasserstoffsäure auf 1 Mol. der Basis.

In den übrigen Versuchen, wie auch im Versuch No. 627, setzt sich das Resultat nur aus den gewöhnlichen zwei Differenzen zusammen, und die Differenz der Neutralisationswärme der schwefelsauren und chlorwasserstoffsauren Salze wird für Beryllerde (Be_2O_3) und Eisenoxyd:

Beryllerde 3.9112° — 19980° = 7356°
Eisenoxyd 3.9112 — 27432 = — 96.

Vergleichen wir nun die Differenzen für die hier besprochenen Basen mit den für die Magnesiareihe gefundenen, so wird, wenn alle Differenzen auf 1 Mol. Schwefelsäure berechnet werden, die Differenz für

Magnesia	3529°	
Beryllerde	2452	Mittel 2501°
Thonerde	2345	
Chromoxyd	2707	
Eisenoxyd	— 32	

Aus diesen Zahlen geht deutlich hervor, dass die Beryllerde in dieser Beziehung von der Magnesiareihe abweicht und sich ganz der Thonerde und dem Chromoxyd anschliesst, indem für diese drei Oxyde eine geringere Differenz zwischen der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und der Chlorwasserstoffsäure als bei allen früher besprochenen Oxyden besteht.

Das Eisenoxyd zeigt jedoch ein von den anderen Basen vollständig abweichendes Verhalten, denn es findet zwischen der Wärme bei der Neutralisation mit Schwefelsäure und

Digitized by Google

mit Chlorwasserstoffsäure keine Differenz statt. Eine Controle für dieses eigenthümliche Verhalten haben wir in der schon oben direkt bestimmten Neutralisationswärme des Eisenoxyds mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure (No. 631 und 634); berechnet für 1 Mol. Schwefelsäure und 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure, wird die Differenz

$$11276^c - 11152^c = +124^c,$$

oder mit anderen Worten: für das Eisenoxyd ist die Neutralisationswärme mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure fast gleich gross.

Aus den Versuchen No. 640 bis 642 lässt sich nun das Verhalten des Eisenoxyds anderen Säuren gegenüber ableiten; wir erhalten nämlich in derselben Weise wie oben die Differenz der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und der fraglichen Säuren, für 1 Mol. Schwefelsäure berechnet, wenn wir von der Differenz der Neutralisationswärme des schwefelsauren Baryts und der fraglichen Barytsalze, welche nach den vorher mitgetheilten Versuchen schon bekannt sind, $\frac{1}{3}$ R abziehen; und zwar wird dann für

Chlorwasserstoff	$9112^c - \frac{1}{3} . 27432$	$= - \quad 32^c$
Salpetersäure	$8632 - \frac{1}{3} . 25776$	$= + \quad 40$
Chlorsäure	$8840 - \frac{1}{3} . 28020$	$= - \quad 500$
Essigsäure	$9992 - \frac{1}{3} . 20208$	$= + \, 3256.$

Die Neutralisationswärme des Eisenoxyds mit den genannten Säuren wird nach diesen Zahlen für 1 Mol. Schwefelsäure oder das entsprechende Aequivalent der anderen Säuren:

Schwefelsäure	11276^c
Chlorwasserstoffsäure	11244
Salpetersäure	11272
Chlorsäure	10776
Essigsäure	8020.

Die Affinität des Eisenoxyds den vier erst genannten Säuren gegenüber ist demnach in wässriger Lösung fast gleich; dagegen besitzt die Essigsäure eine weit geringere Affinität zum Eisenoxyd als die übrigen Säuren. Dies stimmt mit der Erfahrung gut überein. Die Eisenoxydsalze der ersten Säuren zersetzen sich durch essig-

Digitized by Google

saures Natron und bilden dabei eine tiefrothbraune Flüssigkeit, von etwa derselben Farbe und mit denselben Eigenschaften wie diejenige Lösung, welche man durch Vermischen der Eisenchloridlösung mit einer fast zur vollständigen Zersetzung hinreichenden Natronmenge (25) erhält. Die letzte Flüssigkeit ist natürlicherweise eine Mischung von Chlornatrium und Eisenoxydhydrat, die sich durch Diffusion oder durch Erwärmen der Flüssigkeit trennen lassen. Ganz ähnlich verhält sich die Lösung von schwefelsaurem Natron und essigsaurem Eisenoxyd, denn auch aus dieser kann das Eisenoxyd vollständig durch Diffusion oder durch Erwärmung von den übrigen Theilen der Flüssigkeit getrennt werden. Kann aber die Diffusion die Lösung des essigsauren Eisenoxyds zersetzen, so ist die Verbindung eine äusserst schwache, was auch die geringe Neutralisationswärme zeigt. —

Die aus der oben mitgetheilten Untersuchung folgende Neutralisationswärme der vier besprochenen Basen, auf Schwefelsäure bezogen und für das Molecül $R_2O_3 + xH_2O$ berechnet, enthält die folgende Tabelle:

	Neutralisationswärme		Differenz
	für Schwefelsäure	für Chlorwasserstoffsäure	
Thonerde	3.20987c	3.18642c	3.2345c
Chromoxyd	3.16440	3.13733	3.2707
Beryllerde	3.16096	3.13644	3.2452
Eisenoxyd	3.11276	3.11152	3. 124

Digitized by Google

D. Die Oxyde des Lanthans, Ceriums, Didyms, Yttriums und Erbiums.

(Aus d. Berichten d. Deutschen chem. Gesellschaft. Berlin 1874. S. 31.)

Das nöthige Material für diese Untersuchung verdanke ich Hrn. Prof. Cleve in Upsala, der mir etwa 100 Grm. reines Sulfat von jedem der vier erstgenannten Körper und eine etwas geringere Quantität Erbiumacetat zur Disposition stellte.

Die Salze wurden in Wasser gelöst und die Wärmetönung bei der Lösung derselben gleichzeitig bestimmt. Bei dem Lanthansulfat ist die Bestimmung unsicher, weil das Salz sich äusserst langsam in Wasser löst; die übrigen Salze boten aber keine grosse Schwierigkeiten dar. Bei allen 5 Salzen ist die Lösung in Wasser von einer Wärmeentwicklung begleitet, deren Grösse ich später, im Abschnitte über die Lösungswärme der Salze, mittheilen werde.

Die Lösungen wurden dann alle mit Barytwasser niedergeschlagen und die dabei auftretenden Wärmetönungen bestimmt. Die Zersetzung ist in diesem Falle vollständig; denn in den Versuchen wurde ein kleiner Ueberschuss von Barytlösung benutzt, und nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hatte, wurde die Flüssigkeit titrirt, und es zeigte sich, dass dieselbe den Ueberschuss an Baryt enthielt, jedenfalls bis auf 1 bis 2 Tausendstel genau. Da die Neutralisationswärme des Baryumsulfats nach meinen Untersuchungen bekannt ist, lässt sich aus der gefundenen Wärmetönung leicht die Neutralisationswärme der Salze berechnen.

Digitized by Google

Ein anderer Theil der Lösungen der Sulfate wurde durch eine äquivalente Menge Chlorbaryum niedergeschlagen. Dadurch bilden sich Chloride der besprochenen Körper, und aus der Wärmetönung dieser Versuche berechnet sich nun leicht die Neutralisationswärme der Oxyde derselben, auf Chlorwasserstoff bezogen.

Die Zusammensetzung der benutzten Lösungen war:

$$La_2(SO_4)_3 + 2400\ H_2O$$
$$Y_2(SO_4)_3 + 1200\ H_2O$$
$$Ce_2(SO_4)_3 + 1200\ H_2O$$
$$Di_2(SO_4)_3 + 1200\ H_2O$$
$$Er_2(C_2H_3O_2)_6 + 3000\ H_2O$$
$$BaO_2H_2 + 400\ H_2O$$
$$BaCl_2 + 400\ H_2O$$

Der untere Behälter B des Calorimeters enthielt in allen Versuchen das zu untersuchende Salz, der obere dagegen die Baryt- oder Baryumchloridlösung. Die Wassermenge dieser Lösungen ist in den folgenden Tabellen mit *b* und *a* bezeichnet. In allen Versuchen ist 1 Molecül Salz auf 3 Molecüle der Barytverbindung zur vollständigen Zersetzung erforderlich. In den Tabellen bezeichnet *s* wie gewöhnlich den im einzelnen Versuche benutzten Bruchtheil eines Molecüls des Salzes.

$$(M^2S^3O^{12}Aq, 3BaO^2H^2Aq)$$

M	Lanthan		Yttrium		Cerium	Didym
No.	643	644	645	646	647	648
a	300gr	300gr	400gr	400gr	400gr	400gr
b	600	600	400	400	400	400
T	18,6°	18,6°	18,6°	18,6°	18,3°	18,2°
t_a	18,615	18,610	18,410	18,680	18,220	17,810
t_b	18,250	18,155	18,545	18,315	18,475	18,280
t_c	18,810	18,745	19,305	19,320	19,105	18,825
r	394c	394c	655c	659c	604c	621c
s	$\frac{1}{72}$	$\frac{1}{72}$	$\frac{1}{54}$	$\frac{1}{54}$	$\frac{1}{54}$	$\frac{1}{54}$
R	28368c	28382c	35370c	35586c	32616c	33524c
	28375c		35478c			

Digitized by Google

$(Er^2(C^2H^3O^2)^6Aq, 3BaO^2H^2Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	0	0	0	0			
649	18,9	18,750	18,825	19,055	211,5^c	$\frac{1}{120}$	25380^c
		18,580	18,640	18,880	216,5		25980

In den Versuchen No. 649 ist $a = 360$ Grm. und $b = 540$ Grm.

$(M^2S^3O^{12}Aq, 3BaCl^2Aq)$

M	Lanthan	Yttrium		Cerium	Didym
No.	650	651	652	653	654
a	300^{gr}	400^{gr}	400^{gr}	400^{gr}	400^{gr}
b	600	400	400	400	400
T	18,3^0	18,6^0	18,6^0	18,5^0	18,2^0
t_a	18,490	18,350	18,385	18,520	17,560
t_b	18,010	18,660	18,665	18,545	18,280
t_c	18,480	19,040	19,055	19,040	18,440
r	278^c	425^c	421^c	403^c	410^c
s	$\frac{1}{72}$	$\frac{1}{54}$	$\frac{1}{54}$	$\frac{1}{54}$	$\frac{1}{54}$
R	20016^c	22950^c	22734^c	21762^c	22140^c
		22842^c			

Die Berechnung aller Versuche No. 643—654 geschieht nach der gewöhnlichen Formel

$$r = (t_c - t_a)\,a + (t_c - t_b)(b + 8) + 8 \cdot \frac{a}{450}.$$

Die direkten Resultate der Versuche sind in der folgenden Tabelle enthalten.

M	$(MAq, 3BaO^2H^2Aq)$	$(MAq, 3BaCl^2Aq)$
$La^2(SO^4)^3$	28375^c	20016^c
$Ce^2(SO^4)^3$	32616	21762
$Di^2(SO^4)^3$	33524	22140
$Y(SO^4)^3$	35478	22842
$Er^2(C^2H^3O^2)^6$	25680	—

Digitized by Google

Da nun meinen Untersuchungen zufolge die Neutralisationswärme des Baryts für Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure

$$a \ldots (BaO^2H^2Aq, SO^3Aq) = 36900^c$$
$$b \ldots (BaO^2H^2Aq, 2ClHAq) = 27780$$
$$c \ldots (BaO^2H^2Aq, 2C^2H^4O^2Aq) = 26900,$$

beträgt, so lässt sich die Neutralisationswärme der besprochenen Basen in folgender Weise ableiten. Bezeichnen wir die Werthe der 1. Spalte mit α, diejenigen der zweiten mit β, dann ist wie gewöhnlich die Neutralisationswärme der 4 ersten Basen für Schwefelsäure $3a - \alpha$, und diejenige des Erbiumhydrats für Essigsäure $3c - \alpha$, ferner die Neutralisationswärme der Basen für Chlorwasserstoffsäure gleich $3b - \alpha + \beta$. Hiernach sind die Werthe der folgenden Tabelle berechnet.

Neutralisationswärme der Hydrate.

	Atomgewicht	für Schwefelsäure	für Chlorwasserstoffsäure	Differenz
Lanthan	139	3.27440°	3.24990°	3.2450°
Cerium	139	3.26030	3.24160	3.1870
Didym	146	3.25720	3.23980	3.1740
Yttrium	90	3.25070	3.23570	3.1500
		für Essigsäure		
Erbium	166	3.18340	—	—

Eine Vergleichung dieser Zahlen mit der Neutralisationswärme der übrigen untersuchten Basen zeigt, dass die Hydrate des Lanthans, Ceriums, Didyms und Yttriums bezüglich ihrer Neutralisationswärme sich den kräftigsten Basen zugesellen. Man wird sich erinnern, dass für die Alkalien, die alkalischen Erden und Magnesia die Neutralisationswärme gleich gross ist; für die übrigen Basen nimmt sie der Reihe nach bis etwa auf die Hälfte ab. Zur Vergleichung stelle ich hier einige dieser Werthe zusammen.

Digitized by Google

	Neutralisationswärme für Schwefelsäure	Neutralisationswärme für Chlorwasserstoffsäure	Differenz
Alkalien u. alk. Erden	31300c	27600c	3700c
Manganoxydulhydrat	26480	22950	3530
Eisenoxydulhydrat	24920	21390	3530
Kadmiumoxydhydrat	23820	20290	3530
Berylliumoxydhydrat	3.16100	3.13640	3.2460

Die Neutralisationswärme der Sulfate der besprochenen Basen fällt demnach zwischen diejenigen der alkalischen Erden und des Eisenoxydulhydrats, während die Neutralisationswärme der chlorwasserstoffsauren Salze hier gar zwischen derjenigen der alkalischen Erden und des Manganoxyduls liegt, d. h. sie schliesst sich unmittelbar den stärksten Basen an.

In einer andern Beziehung zeigt sich indessen ein grosser Unterschied. Die Differenz zwischen der Neutralisationswärme der Sulphate und Chloride der Alkalien und alkalischen Erden beträgt 3800—3700c; die Differenz ist für sämmtliche Glieder der Magnesiareihe gleich gross, etwa 3530c, wird aber bedeutend geringer für äquivalente Quantitäten der Sesquioxyde und des Berylliumoxyds (siehe oben). Nun beträgt die grösste Differenz, welche bei den fraglichen Sesquioxyden beobachtet wird, 3.2450c oder ist sehr nahe gleich der Differenz beim Berylliumoxyd, dessen Neutralisationswärme aber bedeutend geringer ist.

Eigenthümlich ist es, dass die Sulfate dieser Erden sich alle unter Wärmeentwicklung in Wasser lösen, was an das Verhalten des dem Yttriumsulfat entsprechenden Kadmiumsulfats, welches sich ebenso wie auch das wasserhaltige Berylliumsulfat unter Wärmeentwicklung löst, erinnert.

Es scheint mir demnach, dass die Oxyde des Lanthans, Ceriums, Didyms und Yttriums sich bedeutend von den übrigen Oxyden in ihren thermischen Eigenschaften unterscheiden, und dass man sie als eine besondere Gruppe von Oxyden betrachten muss.

Digitized by Google

E. Bleioxyd, Quecksilberoxyde und Silberoxyd.

Ausser den schon besprochenen 5 Gruppen von basischen Oxyden, Alkalien, alkalische Erden, Basen der Magnesiagruppe, Sesquioxyde der Thonerdegruppe und derjenigen der seltenen Erdmetalle, habe ich noch die mehr vereinzelt dastehenden Oxyde von Blei, Quecksilber und Silber untersucht. Diese Oxyde unterscheiden sich von den schon besprochenen wesentlich durch ihre geringe Affinität zum Wasser und die Schwerlöslichkeit ihrer Haloidverbindungen. Das Thalliumoxydul schliesst sich gewissermassen diesen Oxyden an, denn das Hydrat desselben wird leicht in Anhydrid und Wasser zerlegt und bildet mit den Wasserstoffsäuren schwerlösliche Haloidverbindungen; da aber das Oxyd selbst ziemlich leicht löslich in Wasser ist und genau dieselbe Neutralisationswärme zeigt, wie die Alkalien, gehört es, hinsichtlich der Neutralisation, zweifellos in die Gruppe der Alkalien, obgleich es in anderen Beziehungen sich sehr dem Bleioxyd nähert (vergleiche die Specialuntersuchung über Blei und Thallium im 3. Bande).

I.
Bleioxyd.

a. Neutralisationswärme des Bleinitrats und des Bleiacetats.

Wasserfreies Bleioxyd, welches durch die Zersetzung einer siedenden wässrigen Lösung des essigsauren Bleioxyds durch Natronhydrat dargestellt ist, löst sich leicht und schnell, selbst in stark-

Digitized by Google

verdünnten Säuren und ist deshalb für thermochemische Versuche ganz besonders geeignet. Dasselbe wurde in verdünnter Salpetersäure und ebenfalls in verdünnter Essigsäure, die pro Molecül Säure 200 Molecüle Wasser enthielt, gelöst. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{30}$ Molecül oder 7,44 Grm. Oxyd in $\frac{1}{5}$ Molecül Säure gelöst; die Wassermenge der Lösung beträgt demnach 400 Grm., und die Wärmetönung der Reaction wird nach der gewöhnlichen Formel, in welcher $a = 0$ und $b = 409$ Grm. ist, berechnet.

(PbO, QAq)

No.	Q	T	t_b	t_c	r	s	R
		0	0	0			
655	Salpetersäure	19,5	18,155	19,612	596°	$\frac{1}{30}$	17775°
			18,080	19,520	589		
656	Essigsäure	19,5	18,400	19,665	517	$\frac{1}{30}$	15468
			18,090	19,350	514		

Die Neutralisationswärme des wasserfreien Bleioxyds beträgt nach diesen Versuchen für Salpetersäure und Essigsäure

$$(PbO, 2NO^3HAq) = 17775^c$$
$$(PbO, 2C^2H^4O^2Aq) = 15468.$$

Mit Ausnahme des Kupferoxyds besitzen alle bis jetzt besprochenen Basen eine grössere Neutralisationswärme als das Bleioxyd.

b. Bildung des basischen Bleiacetats.

Um die Wärmetönung bei der Bildung des basischen Bleiacetats zu bestimmen, wurde normales essigsaures Bleioxyd durch Kalihydrat in wässriger Lösung partiell zersetzt. Die Zusammensetzung der Lösungen war $Pb(C_2H_3O_2) + 400H_2O$ und im Versuch No. 657 $KOH + 400H_2O$, im Versuch No. 658 dagegen $KOH + 200H_2O$. Auf ein Molecül des Bleisalzes wurde im ersten Versuche $\frac{1}{2}$ und im letzten 1 Molecül Kalihydrat angewendet. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{12}$ Molecül der Bleisalzlösung benutzt, und demnach wird $a = 300$ Grm., $b = 600$ Grm., ferner $p = 9{,}7$ Grm. und $q = 12^c$.

Digitized by Google

$(PbC^4H^6O^4Aq, nKOHAq)$

No.	n	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
657	$\frac{1}{2}$	18,0°	17,910°	18,118°	18,438°	361°	$\frac{1}{12}$	4332°
658	1	19,0	18,740 18,970	18,738 18,665	19,485 19,505	686 680	$\frac{1}{12}$	8196

In beiden Versuchen bildet sich eine Lösung, welche eine Mischung von essigsaurem Kali und basisch essigsaurem Bleioxyd ist. Im letzten Versuche enthält die Flüssigkeit nach der Zersetzung $KC_2H_3O_2$ und $PbO.C_2H_4O_2$. Die Reactionswärme ist demnach aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$8196^c = \begin{cases} (KOHAq, C^2H^4O^2Aq) + (PbO, C^2H^4O^2Aq) \\ -(PbO, 2C^2H^4O^2Aq). \end{cases}$$

Das erste und das dritte Glied der rechten Seite der Gleichung sind bekannt, 13394 und 15468°, und daraus folgt

$$(PbO, C^2H^4O^2Aq) = 10270^c.$$

Für den Versuch No. 657 besteht die Reactionswärme aus den folgenden Gliedern

$$4332^c = \begin{cases} \frac{1}{2}(KOHAq, C^2H^4O^2Aq) + (PbO, \frac{3}{2}C^2H^4O^2Aq) \\ -(PbO, 2C^2H^4O^2Aq) \end{cases}$$

und mit den gegebenen Werthe findet man

$$(PbO, \tfrac{3}{2}C^2H^4O^2Aq) = 13103^c.$$

Aus diesen Versuchen folgt, dass, wenn 1 Molecül PbO in Essigsäure gelöst wird, wodurch sich das basische Salz bildet, die Wärmetönung für das erste Molecül Essigsäure 10270° beträgt; das zweite Essigsäuremolecül, durch welches das normale Salz gebildet wird, giebt aber nur 5198°, d. h. etwa nur die Hälfte der Wärmetönung des ersten Molecüls, obgleich das Bleioxyd durch das erste Essigsäuremolecül vom festen in den gelösten Zustand übergeführt wird, während das zweite Molecül Essigsäure auf die wässrige Lösung des basischen Salzes reagirt.

Digitized by Google

Um dieses Resultat zu controliren, wurde eine Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd, die auf 1 Mol. Essigsäure genau 1 Mol. Bleioxyd enthielt, dargestellt und im Calorimeter mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt. Die letztere, welche in den Versuchen No. 659 und 660 im unteren Behälterdes Calorimeters enthalten war, hatte die Concentration $NO_3H + 200\,H_2O$; im Versuch No. 661 war die Säure doppelt so stark und im oberen Behälter enthalten. Die Lösung des basischen Bleisalzes enthielt in etwa 15000 Grm. 2 Molecüle Bleioxyd, und von derselben wurden in den drei Versuchen 300, 450 und 600 Grm. benutzt; der entsprechende Wasserwerth ist in der Tabelle angegeben. Die Lösung war demnach hinlänglich concentrirt, um nicht völlig von der Salpetersäure neutralisirt zu werden.

$$(PbO\,.\,PbC^4H^6O^4Aq\,,\,2\,NO^3HAq)$$

No.	659	660	661
a	289gr	434gr	300gr
b	600	450	578
t_a	18,252°	18,230°	17,520°
t_b	18,435	18,362	18,072
t_c	18,600	18,475	18,425
r	200c	158c	478c
s	$\frac{1}{60}$	$\frac{1}{80}$	$\frac{1}{24}$
R	12000c	12640c	11472c

Die Constanten sind $p = 8$ Grm. und $q = 0$. Der Mittelwerth ist 12037c, und diese Wärmemenge ist durch die Neutralisation des überschüssigen Bleioxyds durch Salpetersäure entwickelt. Wird derselbe von der Neutralisationswärme des salpetersauren Bleioxyds, 17775c, abgezogen, so folgt

$$(PbO\,,\,PbC^2H^6O^4Aq) = 5738^c.$$

Wird ferner die Neutralisationswärme des essigsauren Bleioxyds hinzuaddirt, dann folgt die Wärmetönung bei der Reaction zweier Molecüle Bleioxyd auf zwei Molecüle Essigsäure:

$$5738^c + 15468^c = 21206^c = 2\,.\,10603^c.$$

Digitized by Google

Die Versuche No. 659 — 661 führen demnach zu dem Ergebniss, dass bei der Reaction eines Molecüls Bleioxyd auf ein Molecül Essigsäure in wässriger Lösung eine Wärmeentwicklung von 10603° stattfindet. Oben hatten wir durch die partielle Zersetzung des Bleiacetats durch Kalihydrat den Werth 10270° gefunden, welcher mit jenem sehr gut übereinstimmt. Mit Benutzung des Mittelwerthes dieser Zahlen folgt abgerundet:

$$(PbO, C^2H^4O^2Aq) = 10440^\circ$$
$$(PbO, 2C^2H^4O^2Aq) = 15470$$
$$(PbO, PbC^4H^6O^4Aq) = 5410$$
$$(PbO.C^2H^4O^2Aq, C^2H^4O^2Aq) = 5030.$$

Der letzte Werth ist die Differenz zwischen den beiden ersten; der vorletzte ist dagegen die Differenz zwischen dem Doppelten des ersten Werthes und dem zweiten. In Worten sind die Resultate folgende:

1) Wasserfreies Bleioxyd löst sich in verdünnter Essigsäure mit einer Wärmeentwicklung, die für das erste Molecül Essigsäure etwa doppelt so gross ist als für das zweite.
2) Wasserfreies Bleioxyd löst sich in einer Lösung des normalen Bleiacetats mit einer Wärmeentwicklung, die etwa $\frac{1}{3}$ der Neutralisationswärme dieses Salzes beträgt.

Diese Erscheinungen erinnern an das Verhalten der Beryllerde gegen Schwefelsäure, zeigen aber zugleich, dass Bleioxyd, welches in einigen Beziehungen sich dem Baryumoxyd nähert, doch bezüglich der Neutralisationserscheinungen sich wesentlich von diesem unterscheidet.

c. Bildung des basischen Bleinitrats.

Die Bildung des basischen Bleinitrats, $PbO.NO_3H$, ist von ähnlichen Erscheinungen begleitet wie diejenige des Acetats, da aber ersteres sehr schwerlöslich ist, kann die Untersuchung nicht völlig wie die oben besprochenen durchgeführt werden. Eine Lösung des normalen Bleinitrats wurde mit Natronhydratlösung zersetzt, und zwar wurde auf 1 Mol. PbN_2O_6 in den folgenden Versuchen $\frac{1}{2}$, 1, 2, 4 und 12 Mol. NaOH benutzt.

Digitized by Google

$(Pb\,N^2O^6Aq\,,\,n\,NaOH\,Aq)$

No.	n	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
		°	°	°	°			
662	$\frac{1}{2}$	19,0	18,805	18,585	19,235	533°	$\frac{1}{12}$	6396°
663	1	19,3	18,860	19,300	20,310	1059	$\frac{1}{12}$	12678
			19,075	18,440	19,800	1054		
664	2	19,5	19,355	19,300	20,135	747	$\frac{1}{16}$	11952
			19,405	19,250	20,135	747		
665	4	18,0	17,225	18,365	18,480	454	$\frac{1}{24}$	11064
			17,205	17,785	18,100	468		
666	12	17,9	18,135	17,150	17,760	199	$\frac{1}{40}$	8260
			18,135	17,205	17,810	214		

In den Versuchen No. 662 — 665 hatte die Lösung des Bleinitrats pro Molecül 400, in No. 666 dagegen 800 Molecüle Wasser. Die Natronhydratlösung enthielt pro Molecül Natronhydrat 400 Mol. Wasser in dem Versuche No. 662, 200 Molecüle in No. 663—665 und 100 Molecüle in No. 666. Demnach wird a in No. 662, 663 und 665 gleich 300 Grm., in No. 664 dagegen 450 Grm. und in No. 666 360 Grm.; b wird 900 Grm. weniger a. In den 4 ersten Versuchen ist ferner $p = 9{,}7$ Grm. und $q = 12°$, im letzten $p = 8$ Grm. und $q = 0$. Der untere Behälter (B) enthielt in den Versuchen No. 665 und 666 die Natronlösung, in den vorhergehenden die Bleinitratlösung. Die Berechnung geschieht nach der gewöhnlichen Formel.

Die in der letzten Columne enthaltenen, für die Reaction eines Molecüls Bleinitrats, $Pb\,N_2O_6$, auf $\frac{1}{2}$, 1, 2, 4 und 12 Mol. Natronhydrat in wässriger Lösung gefundenen Wärmetönungen zeigen ein Maximum für die Reaction von 1 Mol. Natronhydrat auf 1 Molecül Bleinitrat; wir wollen die Ursache dieser Erscheinung zu bestimmen suchen.

Nur in zwei der untersuchten fünf Reactionen verläuft der Process in einfacher Art. Im letzten Versuche (No. 666) entsteht kein Niederschlag; das vom Nitrat abgetrennte Bleioxyd wird vom

Digitized by Google

Ueberschuss an Natronhydrat gelöst; die entstandene Lösung enthält demnach 2 Mol. Natriumnitrat und 1 Mol. PbO in alkalischer Lösung; daraus folgt, dass

$$R = 8260^c = \begin{cases} 2\,(NaOHAq, NO^3HAq) - (PbO, 2\,NO^3HAq) \\ + (PbO, 10\,NaOHAq) \end{cases}$$

und, da die Differenz der beiden ersten Glieder, $27360^c - 17775^c = 9585^c$ beträgt, so wird

$$(PbO, 10\,NaOHAq) = -1325^c,$$

d. h. wasserfreies Bleioxyd löst sich in verdünnter Natronlösung mit einer Wärmeabsorption von 1325^c pro Molecül PbO.

Im Versuche No. 663 ist ebenfalls der Process einfacher Art; es bildet sich ein Niederschlag von schwerlöslichem, basischem salpetersaurem Bleioxyd, $PbO.NO_3H$, und die Lösung enthält 1 Mol. $NaNO_3$; nur eine geringe Menge des schwerlöslichen Bleisalzes bleibt in der Lösung. Vernachlässigen wir die letztere, dann ist

$$R = 12678^c = \begin{cases} (NaOHAq, NO^3HAq) - (PbO, 2\,NO^3HAq) \\ + (PbO, NO^3HAq) \end{cases}$$

und man findet

$$(PbO, NO^3HAq) = 16775^c$$

für die Bildung des basischen Salzes, $PbO.NO_3H$, wenn es aus wasserfreiem Bleioxyd und verdünnter Salpetersäurelösung gebildet wird. Etwas grösser würde wohl dieser Werth ausfallen, wenn die Lösungswärme der geringen Menge des Salzes, welche in der Lösung sich hält, berücksichtigt wäre.

Unmittelbar lässt sich der erhaltene Werth nicht mit der Neutralisationswärme des normalen Bleinitrats vergleichen, weil diese für das gelöste Salz gilt. Wäre die Präcipitationswärme des basischen Salzes bekannt, so müsste man dieselbe von 16775^c abziehen, um einen mit der Neutralisationswärme des normalen Nitrats, 17775^c, direkt vergleichbaren Werth zu erhalten; schwerlich würde sie aber den ersten Werth auf die Hälfte des letzten herabbringen. Einige Aufklärung giebt die Vergleichung der Reactionswärme zwischen Bleioxyd und Salpetersäurehydrat, welche

Digitized by Google

sich leicht berechnen lässt, indem meinen Untersuchungen zufolge die Lösungswärme für NO_3H 7580°, diejenige für PbN_2O_6 dagegen − 7610° ist. Man findet dann (vergl. Seite 5)

$$PbO + 2NO_3H = PbN_2O_6 + H_2O + 40545^c$$
$$PbO + NO_3H = PbO.NO_3H \quad + 24355.$$

Wollte man das gebildete Wasser als Eis nach der Reaction annehmen, so müsste der erste Werth noch um 1440° erhöht werden, d. h. 41985° sein. Zweifellos geht aber aus den Zahlen hervor, dass bei der Bildung des Bleinitrats wie bei der Bildung des Acetats das erste Molecül der Säure eine bedeutend grössere Wärmeentwicklung giebt als das zur Bildung des normalen Salzes nöthige zweite Molecül.

In der Reaction No. 662, welche zwischen ½ Molecül NaOH und 1 Molecül PbN_2O_6 stattfindet, bildet sich wie in No. 663 ein Niederschlag von $PbO.NO_3H$; da aber die Natronmenge nur grade hinreicht, um die Hälfte des Bleinitrats zu zersetzen, wird auch die Reactionswärme halb so gross wie in No. 663 sein können, was durch den Versuch bestätigt ist.

Der Versuch No. 664 ist dagegen mit gleichen Aequivalenten der reagirenden Körper angestellt; die Zersetzung des Bleinitrats könnte vollständig sein, wenn nicht Nebenwirkungen eintreteten. Anstatt Bleioxydhydrat schlägt sich eine stark basische Verbindung nieder, welche sehr nahe der Formel $4PbO + NO_3H + xH_2O$ entspricht; d. h. etwa nur ⅞ der Salpetersäure des benutzten Bleinitrats wird an Natron gebunden. Es bleibt demnach ein Ueberschuss an Natronhydrat in der Lösung, welche etwas Bleioxyd zurückhält. Wäre die Zersetzung vollständig, dann würde die Differenz zwischen der Neutralisationswärme des Natriumnitrats (27360°) und der Wärmetönung der Zersetzungsversuche (11952°), also 15408°, die Neutralisationswärme des Bleioxydhydrats sein. Ob der Unterschied zwischen dieser Zahl und der für wasserfreies Bleioxyd erhaltenen 17775° wesentlich in dem Hydratzustande des gefällten Oxyds oder in der Wirkung der Nebenprocesse zu suchen ist, mag bis auf weiteres unentschieden bleiben, und ich ziehe deshalb vor, künftig nur die für das wasserfreie Oxyd direkt gefundene Neutralisationswärme zu benutzen.

Digitized by Google

Im Versuche No. 665 ist die Natronmenge doppelt so gross wie in No. 664, und bleibt demnach eine grössere Menge Bleioxyd in der Lösung; deshalb muss die Reactionswärme geringer werden, theils weil der Niederschlag geringer wird, theils weil das Bleioxyd sich unter Wärmeabsorption in Natron löst.

d. Neutralisationswärme des Bleisulfats.

Zur Messung der Neutralisationswärme des Bleisulfats wurde einerseits Bleinitrat, andererseits Bleiacetat durch Schwefelsäure, ferner Bleinitrat durch Natriumsulfat in wässriger Lösung zersetzt. Sämmtliche Lösungen enthielten pro Molecül 400 Molecüle Wasser, und in jedem Versuche wurde $\frac{1}{16}$ Molecül von einem jeden der reagirenden Körper benutzt. Die Constanten sind $a = b = 450$ Grm., $p = 9{,}7$ Grm. und $q = 12^{\circ}$.

(PbN^2O^6Aq, SO^4H^2Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
667	18,0°	17,523° 17,360	18,185° 18,045	18,220° 18,065	342° 339	$\frac{1}{16}$	5448°
		$(PbC^2H^6O^4Aq, SO^4H^2Aq)$					
668	18,8	18,712 18,620	18,712 18,685	19,225 19,165	479 478	$\frac{1}{16}$	7656
		(PbN^2O^6Aq, Na^2SO^4Aq)					
669	18,0	17,865 17,850	17,970 17,958	18,020 18,010	106 108	$\frac{1}{16}$	1712

Wird der erste Werth zur Neutralisationswärme des Bleinitrats, der zweite zu derjenigen des Bleiacetats addirt, so erhält man in beiden Fällen die Neutralisationswärme des Bleisulfats, oder in Zahlen:

$$5448^{c} + 17775^{c} = 23223^{c}$$
$$7656 + 15468 = 23124.$$

Digitized by Google

Die Wärmetönung des dritten Versuches entspricht der Gleichung:

$$1712 = \begin{cases} -(2\,NaOHAq, SO^4H^2Aq) + 2(NaOHAq, NO^3HAq) \\ -(PbO, 2\,NO^3HAq) + (PbO, SO^4H^2Aq). \end{cases}$$

Mit Einsetzung der bekannten Grössen wird die Neutralisationswärme des Sulfats 23805°; dieser Werth ist etwas grösser als die beiden anderen, aber möglicherweise ist hier die Abtrennung des Bleisulfats etwas vollständiger. Der Mittelwerth dieser und der beiden vorhergehenden Messungen ist

$$(PbO, SO^4H^2Aq) = 23384^{\circ},$$

welcher Werth demnach die Neutralisationswärme des Bleisulfats, um die Präcipitationswärme vermehrt, darstellt.

e. Verhalten des Bleioxyds den Haloidwasserstoffsäuren gegenüber.

Das Verhalten des Bleioxyds gegenüber der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure werde ich im dritten Bande eingehend besprechen; hier theile ich nur mit, dass, wenn Bleioxyd auf so weit verdünnte Chlor- oder Bromwasserstoffsäure reagirt, dass das gebildete Bleichlorid respective Bleibromid gelöst wird, die Wärmetönung dargestellt wird durch

$$\left.\begin{array}{l} (PbO, 2\,HClAq) = 15390^{\circ} \\ (PbO, 2\,HBrAq) = 15710 \end{array}\right\} \text{ohne Präcipitation.}$$

Diese Werthe bedeuten demnach die Neutralisationswärme des Bleioxyds auf die beiden Säuren bezogen. Dieselbe ist gleich gross, wie wir auch für andere Basen gefunden haben. Wenn dagegen die Reaction so stattfindet, dass die gebildeten Halogenverbindungen sich als völlig ungelöst ausscheiden, so ist die Wärmetönung

$$\left.\begin{array}{l} (PbO, 2\,HClAq) = 22190^{\circ} \\ (PbO, 2\,HBrAq) = 24750 \\ (PbO, 2\,HJAq) = 31390 \end{array}\right\} \text{mit vollständiger Präcipitation.}$$

Dass der Unterschied in der ungleich grossen Präcipitationswärme der drei Halogenverbindungen begründet ist, ist zweifellos.

Digitized by Google

In enger Verbindung mit diesem Ergebnisse steht die Erfahrung (vgl. l. c.), dass bei der doppelten Zersetzung zwischen einem löslichen Bleisalz und Chlor-, Brom- und Jodkalium in wässriger Lösung eine ungleich grosse Wärmeentwicklung stattfindet, am kleinsten bei der Chlorverbindung und am grössten bei der Jodverbindung. So beträgt z. B. die Wärmetönung dieser Zersetzung des Bleinitrats bei völliger Präcipitation der Haloidverbindung beziehungsweise 4510, 8020 und 13660°. Ganz dieselbe Erscheinung beobachtet man bei der Bildung der Haloidverbindungen des Thalliums, des Silbers und des Quecksilbers, d. h. bei den Metallen, deren Haloidverbindungen schwer löslich sind.

f. Tabellarische Zusammenstellung der Resultate.

Die oben mitgetheilten Untersuchungen über die Wärmetönung bei der Reaction des Bleioxyds auf wässrige Lösungen der Essigsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure ergab die folgenden numerischen Werthe für die wichtigsten Reactionen:

Reaction	Wärmetönung	
$(PbO, C^2H^4O^2Aq)$	= 10440°	ohne Präcipitation.
$(PbO, 2C^2H^4O^2Aq)$	= 15470	
$(PbO, 2ClHAq)$	= 15390	
$(PbO, 2BrHAq)$	= 15710	
$(PbO, 2NO^3HAq)$	= 17770	
(PbO, NO^3HAq)	= 16770	mit vollständiger Präcipitation.
(PbO, SO^4H^2Aq)	= 23380	
$(PbO, 2ClHAq)$	= 22190	
$(PbO, 2BrHAq)$	= 25750	
$(PbO, 2JHAq)$	= 31390	

Alle Werthe beziehen sich auf wasserfreies Bleioxyd; bei der ersten und sechsten Reaction bilden sich basische Salze, in allen übrigen Fällen resultiren normale Salze oder Haloidverbindungen.

Digitized by Google

II.

Quecksilberoxyde.

Das Verhalten der Oxyde des Quecksilbers gegen Säuren werde ich in der Specialabhandlung über das Quecksilber im dritten Bande in eingehender Weise besprechen; hier theile ich wieder nur einige Beobachtungen über das Verhalten derselben zu Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure mit und verweise bezüglich der experimentellen Daten auf den genannten Abschnitt.

Sowohl Quecksilberoxydul als Quecksilberoxyd besitzen eine schwache Affinität zu Salpetersäure; es geht dieses schon aus dem Bestreben derselben, basische Salze zu bilden, hervor, und die Neutralisationsversuche bestätigen diese Annahme. Die Neutralisationswärme ist

$$(Hg^2O, 2NO^3HAq) = 5790^c$$
$$(HgO, 2NO^3HAq) = 6210;$$

sie ist demnach geringer als alle die bis jetzt besprochenen.

Ganz anders verhalten die Quecksilberoxyde sich gegen Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure; die gegenseitige Reaction dieser Körper ist von einer beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet. Die gebildeten Haloidverbindungen sind alle, mit Ausnahme des Quecksilberchlorids, so schwerlöslich, dass man die Neutralisationswärme gar nicht direkt messen kann. Für das Chlorid habe ich für den Fall, dass das gebildete Quecksilberchlorid sich nicht niederschlägt, den folgenden Werth

$$(HgO, 2HClAq) = 18920^c$$

gefunden. Die Neutralisationswärme des Quecksilberoxyds ist demnach für Chlorwasserstoffsäure dreimal so gross als für Salpetersäure, während sonst die beiden Säuren gleiche Neutralisationswärme besitzen.

Dieser Unterschied im Verhalten der beiden Säuren gegen Quecksilberoxyd zeigt sich ganz auffallend, wenn eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit einer äquivalenten Menge

Digitized by Google

einer Lösung von Chlorwasserstoffsäure, Chlornatrium oder einer anderen löslichen Chlorverbindung versetzt wird. Anscheinend tritt keine Reaction zwischen den beiden Lösungen ein; denn es entsteht kein Niederschlag; aber dennoch ist das Nitrat der Lösung vollständig in Quecksilberchlorid umgesetzt worden. Diese Zersetzung geht deutlich aus der calorimetrischen Untersuchung hervor; denn wenn äquivalente Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd und Chlorkalium oder Chlorwasserstoffsäure im Calorimeter gemischt werden, so zeigt sich eine Wärmeentwicklung von 12900^c, welche Zahl ganz der Differenz zwischen der Neutralisationswärme der Chlorwasserstoffsäure und der Salpetersäure oder 12710^c entspricht; die Zersetzung ist demnach vollständig.

Dieses Verhalten des Nitrats gegen Chlorverbindungen lässt sich als Grundlage einer Titrirungsmethode für die stets sauren Lösungen des salpetersauren Quecksilberoxyds benutzen. Sobald die Lösung desselben mit einer Lösung von Chlorkalium gemischt wird, entstehen zwei neutral reagirende Salze, und die freie Säure der Lösung kann dann direkt mit Natronlösung titrirt werden.

III.

Silberoxyd.

Von den löslichen Silbersalzen habe ich diejenigen der Schwefelsäure und der Salpetersäure auf ihre Neutralisationswärme untersucht; das erste Salz wurde durch Kalihydrat, das letztere durch Barythydrat in wässriger Lösung zersetzt.

$(Ag^2SO^4Aq, 2KOHAq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	0	0	0	0			
670	18,0	17,955	17,915	18,225	279^c	$\frac{1}{60}$	16800^c
		17,720	17,982	18,228	281		

Wegen der Schwerlöslichkeit des Sulfats ist hier $a = 200$ Grm. und $b = 700$ Grm.; der Behälter B enthält die Silbersulfatlösung; ferner ist $p = 9,7$ Grm. und $q = 12^c$. Da die Neutralisationswärme des Kaliumsulfats 31288^c beträgt, so wird die Neutralisationswärme des Silbersulfats

$$(Ag^2O, SO^4H^2Aq) = 14488^c.$$

Die Wärmeentwicklung ist demnach um etwa 4300^c geringer als diejenige des Kupferoxyds und nur halb so gross wie die des Ammoniaks.

$(2\,AgNO^3Aq, BaO^2H^2Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	0	0	0	0			
671	18,0	17,812	18,070	19,125	966^c	$\frac{1}{18}$	17380^c
		17,805	18,115	19,143	965		

In diesen Versuchen ist $a = b = 400$ Grm. und die Constanten haben die oben angegebenen Werthe. Wenn die gefundene Wärmetönung von der Neutralisationswärme des Baryumnitrats abgezogen wird, so folgt die Neutralisationswärme des Silbernitrats für ein Molecül Ag_2O:

$$(Ag^2O, 2NO^3HAq) = 10884^c;$$

diese ist um 3604^c geringer als diejenige des Sulfats, und eine eben solche Differenz zwischen der Neutralisationswärme der beiden Säuren findet man auch bei den Salzen der Magnesiagruppe, wo sie 3580^c beträgt.

Bemerkenswerth ist die völlige Neutralität der Silbersalze trotz ihrer geringen Neutralisationswärme. Dies deutet darauf hin, dass man von der Wärmeentwicklung bei der Neutralisation nicht unmittelbar auf die Reaction der entstehenden Lösungen schliessen kann; die Alkalien einerseits und das Silberoxyd andererseits bilden die Extreme bezüglich der Neutralisationswärme; beide Gruppen von Salzen reagiren neutral, während viele Salze der Magnesiareihe stark sauer reagiren.

Die Wärmetönung bei der Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf das Silberoxyd ist durch die folgenden Messungen bestimmt.

Digitized by Google

$(AgNO^3Aq, HClAq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	0	0	0	0			
672	18,0	17,720	18,085	20,050	1746°	$\frac{1}{8}$	15714°
673		17,872	17,985	18,880	877	$\frac{1}{16}$	15786

In dem Versuche No. 672 ist $a = b = 400$ Grm., in No. 673 dagegen $a = b = 450$ Grm., p und q wie oben. Bei der Reaction eines Molecüls Silbernitrat auf 1 Molecül Chlorwasserstoffsäure in wässriger Lösung entsteht ein Niederschlag von Chlorsilber mit einer Wärmeentwicklung von 15750°; wenn das Doppelte dieses Werthes zur Neutralisationswärme des Nitrats oder zu 10884° addirt wird, so folgt die Wärmetönung der Reaction von Silberoxyd auf wässrige Chlorwasserstoffsäure:

$$(Ag^2O, 2HClAq) = 42384°.$$

Dieser Werth ist selbstverständlich nicht die eigentliche Neutralisationswärme, sondern dieselbe um die Präcipitationswärme des Silberchlorids vermehrt. Eine ähnliche hohe Reactionswärme fanden wir oben für Thalliumoxydul- und Chlorwasserstofflösung, nämlich 47680° (vgl. S. 317); wird von dieser Grösse die Lösungswärm edes Thalliumoxyduls abgezogen, so folgt für die mit der obenstehenden völlig analogen Reaction

$$(Tl^2O, 2HClAq) = 44600°$$

bei vollständiger Präcipitation des Thalliumchlorürs. Ich komme später auf die Bedeutung dieser näherungsweisen Uebereinstimmung zurück.

Für die Reaction des Brom- oder Jodwasserstoffs wird die Wärmetönung bedeutend grösser; es ist dieses eine allgemeine Erscheinung für Haloidverbindungen des Bleis, des Quecksilbers, des Silbers und des Thalliums. Die eingehendere Besprechung dieser Phänomene gehört aber in die Specialuntersuchung des dritten Bandes.

Digitized by Google

F. Organische Basen und verwandte Körper.

Die oben mitgetheilten Untersuchungen umfassen die Neutralisation der einfachen anorganischen Basen d. h. der Metalloxyde und ihrer Hydrate. Als Ergänzung zu denselben dient die folgende, durch welche die Neutralisationswärme für 14 Basen von complicirterer Zusammensetzung festgestellt ist. Der Zweck der folgenden Untersuchung war wesentlich nur der eine Orientirung auf diesem Gebiete anzustreben, und ich habe deshalb die untersuchten Körper aus den verschiedenen Gruppen der organischen Basen und verwandten Körpern gewählt. Die Arbeit umfasst:

Ammoniak	Tetramethylammoniumhydrat
Methylamin	Triäthylsulfinhydrat
Aethylamin	Platodiaminhydrat
Dimethylamin	———
Trimethylamin	Hydroxylamin
———	Methylchininhydrat
Anilin	Triäthylstibinoxyd
Toluidin	Harnstoff.

Sämmtliche Untersuchungen wurden mit dem Mischungscalorimeter durchgeführt und beruhen im Wesentlichen auf einer Messung der Neutralisationswärme der normalen Sulfate und Chloride.

Digitized by Google

1. Ammoniak.

Die Neutralisation des Ammoniaks durch stärkere Säuren ist schon oben Gegenstand der Untersuchung gewesen, und fanden wir die Neutralisationswärme, auf 2 Mol. Ammoniak berechnet, für

Schwefelsäure	28150°
Chlorwasserstoffsäure	24540
Salpetersäure	24640.

In den folgenden Versuchen wird das Verhalten des Ammoniaks gegenüber den schwächeren Säuren, Essigsäure und Kohlensäure, Gegenstand der Untersuchung sein, und wurden diese Versuche hauptsächlich durchgeführt, um die etwaige zersetzende Wirkung des Wassers auf die Salze schwächerer Säuren zu beleuchten.

a. Essigsäure und Ammoniak.

Die Concentration der Lösungen ist in den Versuchen

No. 674—75 $NH^3Aq = 1817$ Grm. $C^2H^4O^2Aq = 1820$ Grm.
„ 676—77 $NH^3Aq = 3617$ „ $C^2H^4O^2Aq = 3660$ „

sie ist demnach nur halb so stark in den letzten wie in den ersten Versuchen; in diesen ist $a = 440$ Grm., $b = 450$ Grm.; in jenen $a = b = 450$ Grm.; ferner $p = 8$ Grm. und $q = 0$.

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	0	0	0	0			
674	18,5	18,570	19,688	22,469	2989°	$\frac{1}{4}$	11947°
675		18,560	19,210	22,215	2984		
676	18,4	18,175	18,140	19,820	1509	$\frac{1}{8}$	12078
677		18,155	18,110	19,795	1510		

Die Neutralisationswärme des essigsauren Ammoniaks ist fast dieselbe für die beiden Concentrationen d. h. unabhängig

Digitized by Google

von denselben. Falls die grössere Wassermenge in den Versuchen No. 676—677 eine grössere zersetzende Wirkung auf das Salz als die geringere Wassermenge der ersten Versuche ausüben könnte, würde die Wärmetönung eine geringere gewesen sein als in den Versuchen No. 674—675; das entgegengesetzte ist aber der Fall; und darf man wohl daraus schliessen, dass das Wasser keine wahrnehmbare Zersetzung auf essigsaures Ammoniak ausübt.

b. Kohlensäure und Ammoniak.

Durch Lösung von anderthalb kohlensaurem Ammoniak in Ammoniakwasser wurde eine Lösung des normalen Salzes gebildet; dieselbe wurde alsdann mit Barythydratlösung zersetzt und die Wärmetönung gemessen. Die Concentration der Barytlösung war $BaO_2H_2Aq = 3833$ Grm.; die Lösung des kohlensauren Ammoniaks enthielt im Versuche No. 678 auf $N_2H_8CO_3$ etwa 100 H_2O; dagegen wurde in den Versuchen No. 679—680 eine 4 Mal schwächere Lösung, etwa $N_2H_8CO_3 + 400\ H_2O$, benutzt. Die beiden letzten Lösungen enthielten eine geringe Menge Ammoniak und kohlensaures Salz mehr als der Formel entspricht, so dass eine vollständige Präcipitation des Baryts als kohlensaurer Baryt stattfinden konnte. Wenn nun der 4 Mal grösseren Wassermenge eine grössere Zersetzung des kohlensauren Salze entspricht, so muss die Wärmetönung für die Zersetzung dieser Lösung durch Barythydrat grösser werden als diejenige der concentrirteren Lösung.

In dem folgenden Versuche No. 678 enthielt der untere Behälter $\frac{1}{8}$ Mol. BaO_2H_2 und 616,7 Grm. Wasser, der obere $\frac{1}{8}$ Mol. $CO_2 . N_2H_6$ und 450 Grm. Wasser. In den Versuchen No. 679—688 ist das Barytwasser im oberen Behälter des Calorimeters enthalten, und zwar $\frac{1}{12}$ Mol. Barythydrat und 308,3 Grm. Wasser, während der untere $\frac{1}{12}$ Mol. der stark verdünnten Ammoniaksalzlösung, also 600 Grm. Wasser enthielt. Wie vorher ist $p = 8$ Grm. und $q = 0$.

Digitized by Google

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
678	18°,4	19°,140	18°,950	19°,908	829°	$\frac{1}{6}$	4971°
679	18,2	18,580	17,860	18,640	493	$\frac{1}{12}$	5920
680		18,680	18,240	18,927	494		

Wie man erwarten konnte, ist die Wärmetönung in den letzten Versuchen grösser als in dem ersten. Aus diesen Werthen folgt nun die Neutralisationswärme für Kohlensäure und Ammoniak für die beiden Verdünnungsgrade. Aus meinen Untersuchungen über die Bildung der kohlensauren Salze, welche im 3. Bande mitgetheilt werden, geht hervor, dass eine Lösung von Barythydrat durch Neutralisation mittelst einer wässrigen Lösung von Kohlensäure pro Molecül 21820° giebt. Werden nun die oben mit R bezeichneten Werthe von dieser Grösse abgezogen, so erhält man die Neutralisationswärme des kohlensauren Ammoniaks für verschiedene Wassermengen:

$$(CO^2 Aq, 2NH^3 Aq) = \begin{cases} 16850^c \text{ Wasser } 100 \text{ Molecüle} \\ 15900 \quad \text{„} \quad 400 \quad \text{„} \end{cases}$$

Die Neutralisationswärme des kohlensauren Ammoniaks ist demnach bei Gegenwart von 400 Mol. Wasser für jedes Molecül des zu bildenden Salzes um 950° geringer, als wenn nur 100 Mol. Wasser zugegen sind. Dieser Unterschied ist durch die zersetzende Wirkung des Wassers auf das kohlensaure Ammoniak veranlasst. Die Zersetzung ist nicht stark, denn sie beträgt kaum 6 Procent des bei 100 Mol. Wasser gebildeten Salzes.

Hieraus folgt, dass eine wässrige Lösung von kohlensaurem Ammoniak durch Verdünnung mit Wasser eine Wärmeabsorption zeigen muss, weil alsdann eine theilweise Spaltung des Salzes stattfindet. Um diesen Punkt näher zu untersuchen, wurde die oben besprochene 100 Molecüle Wasser enthaltende Lösung des Ammoniaksalzes mit 300 Molecülen Wasser verdünnt und die dabei auftretende Wärmetönung gemessen. In diesen Versuchen ist $a = 250$, $b = 750$ und $p = 8$ Grm.; $q = 0$.

Digitized by Google

$(N^2H^6 . CO^2aq^{100}, aq^{300})$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	0	0	0	0			
681	18,0	18,520	18,185	18,085	-185^c	$\frac{1}{8}$	-1484^c
682	18,0	18,210	17,940	17,822	-186	$\frac{1}{8}$	-1484^c

Bei der Verdünnung der Lösung wird also eine beträchtliche Wärmemenge absorbirt, und zwar mehr als nach den Versuchen No. 678—680 als Differenz der Neutralisationswärme für die ungleich grosse Concentration gefunden wurde. Der Unterschied zwischen -1484^c und -950^c oder -534^c ist demnach eine Wärmeabsorption, welche unabhängig von der theilweisen Zersetzung des Salzes in der Lösung ist. Eine ähnliche Wärmeabsorption beobachtet man bei der Verdünnung von vielen Salzlösungen, selbst eine Lösung von Natronhydrat bietet dieselbe Erscheinung dar (vgl. Seite 87).

Eine partielle Zersetzung des kohlensauren Ammoniaks durch das Wasser der Lösung scheint freilich aus diesen Versuchen hervorzugehen, aber dieselbe ist jedenfalls gering; denn eine Vermehrung der Wassermenge von 100 bis 400 Molecülen Wasser bringt nur eine Zersetzung von höchstens 6 Procent des gebildeten Salzes hervor. Auch eine Vergleichung der Differenz der Neutralisationswärme der Natron- und Ammoniaksalze führt zu einem ähnlichen Resultate, denn dieselbe beträgt

für die kohlensauren Salze 3330^c
„ „ essigsauren „ 2900
„ „ schwefelsauren „ 3230
„ „ chlorwasserstoffsauren „ 2950
„ „ salpetersauren „ 2720.

Aus diesen Zahlen folgt, dass die partielle Zersetzung des kohlensauren Ammoniaks entweder sehr gering ist, oder dass sie fast gleichen Schritt mit der Zersetzung des kohlensauren Natrons durch Wasser hält; indessen ist die letztere Annahme nicht sehr wahrscheinlich. In einem späteren Abschnitte komme ich auf diese Erscheinung zurück.

Digitized by Google

2. Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin und Aethylamin.

Die benutzten Körper waren möglichst rein und enthielten nur ganz geringe Spuren von fremden Körpern. Die Lösungen derselben wurden mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und die Wärmetönung gemessen; für das Trimethylamin wurde auch die Neutralisationswärme des Sulfats bestimmt.

(RAq, HClAq)

Q	Methylamin		Dimethylamin	Aethylamin
No.	683	684	685	686
A	$\frac{1}{7}$. NCH^5Aq	$\frac{1}{10}$. NCH^5Aq	$\frac{1}{9}$. NC^2H^7Aq	$\frac{1}{7}$. NC^2H^7Aq
B	$\frac{1}{7}$. $HClAq$	$\frac{1}{10}$. $HClAq$	$\frac{1}{9}$. $HClAq$	$\frac{1}{7}$. $HClAq$
a	413,5gr	450gr	438,8gr	349,0gr
b	528,6	450	438,8	528,6
T	18,2°	19,4°	18,9°	18,4°
t_a	18,340	18,930	18,140	18,622
t_b	17,890	18,830	17,988	18,000
t_c	19,979	20,325	19,545	20,320
r	1873°	1312°	1312°	1920°
s	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{7}$
R	13109°	13123°	11809°	13439°

Trimethylamin

	$2(NC^3H^9Aq, HClAq)$		$(2NC^3H^9Aq, SO^4H^2Aq)$
No.	687	688	689
A	$\frac{1}{8}NC^3H^9Aq$	$\frac{1}{9}NC^3H^9Aq$	$\frac{1}{8}NC^3H^9Aq$
B	$\frac{1}{8}HClAq$	$\frac{1}{9}HClAq$	$\frac{1}{16}SO^4H^2Aq$
a	450gr	438,8gr	450gr
b	450	438,8	450
T	18,7°	20,3°	18,7°
t_a	18,365	19,820	18,375
t_b	17,760	19,900	18,486
t_c	19,265	20,955	19,882
r	1094°	970°	1317°
s	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{18}$	$\frac{1}{16}$
R	17515°	17448°	21077°

Digitized by Google

In allen Versuchen ist $p = 8$ Grm. und $q = 0$. Wenn die Neutralisationswärme auf 2 Molecüle der Basis berechnet wird, so erhält man die folgenden abgerundeten Werthe:

Basis	2 Mol. Chlorwasserstoffsäure	1 Mol. Schwefelsäure
2 Mol. Ammoniak	24540°	28150°
2 „ Methylamin	26230	—
2 „ Dimethylamin	23620	—
2 „ Trimethylamin	17480	21080
2 „ Aethylamin	26880	—

Aus den in dieser Tabelle enthaltenen Werthen folgt:

1) Die Neutralisationswärme des Methylamins ist um 1690° grösser als diejenige des Ammoniaks.
2) Die Neutralisationswärme des Dimethylamins ist um 2610°, diejenige des Trimethylamins um 8750° geringer als die des Methylamins.
3) Der Unterschied der Neutralisationswärme für Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure ist gleich für Ammoniak und Trimethylamin, nämlich 3610 und 3600°.
4) Die Neutralisationswärme des Aethylamins ist um 650° grösser als die des Methylamins.

Durch Substitution des Radicals Methyl oder Aethyl anstatt eines Atoms Wasserstoff im Ammoniak wird demnach die Neutralisationswärme um 1690 und 2340° gesteigert. Durch eine fernere Substitution von Methyl anstatt Wasserstoff wird sie aber wieder herabgedrückt, so dass sie für Dimethylamin um 920, für Trimethylamin um 7060° geringer ist als die des Ammoniaks. Bemerkenswerth ist, dass dieser grosse Unterschied in der Neutralisationswärme des Ammoniaks und des Trimethylamins sich sowohl bei der Neutralisation mit Chlorwasserstoff- als mit Schwefelsäure herausstellt, und dass demnach die Differenz der Neutralisationswärme dieser beiden Säuren auf Trimethylamin bezogen, dieselbe wird, wie die der meisten anorganischen Basen.

Digitized by Google

3. Tetramethylammoniumhydrat, $N(CH_3)_4OH$.

Die Basis wurde durch die Zersetzung des reinen jodwasserstoffsauren Salzes durch Silberoxyd und Wasser dargestellt. Die Lösung derselben enthielt auf 1 Molecül der Basis 300 Molecüle Wasser, und für jeden Versuch wurde $\frac{1}{12}$ Molecül der Basis benutzt; der untere Behälter des Calorimeters enthielt ein äquivalentes Gewicht der Säure in 450 Grm. Wasser gelöst. Demnach wird $a = b = 450$ Grm.; ferner $p = 9{,}7$ Grm. und $q = 12^c$.

$(2 NMe^4OHAq, SO^4H^2Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
690	19,0°	18,415°	18,320°	19,775°	1292c	$\frac{1}{24}$	31032c
			$(2 NMe^4OHAq, H^2Cl^2Aq)$				
691	18,0	18,225	18,085	19,400	1145	$\frac{1}{24}$	27490

Die Neutralisationswärme dieser quaternären Basis weicht also beträchtlich von derjenigen der oben besprochenen Aminen ab, und stimmt ganz mit derjenigen der Alkalien und alkalischen Erden überein; denn es ist die Neutralisationswärme, auf 2 Molecüle der Basis berechnet, für

schwefelsaures	Kali	31288c
„	Tetramethylammon	31032
chlorwasserstoffsaures	Kali	27504
„	Tetramethylammon	27490

Interessant ist, dass diese Basis, deren chemisches Verhalten ganz dem des Kalihydrats ähnlich ist, sich auch bezüglich der Neutralisationswärme diesem ganz anschliesst, während sie sich in beiden Richtungen weit vom Ammoniak und den Aminen trennt; bekanntlich ist die quaternäre Basis nicht flüchtig, wie die Amine, bildet dagegen ein krystallisirtes Hydrat wie das Kalihydrat und verhält sich den Salzlösungen gegenüber wesentlich wie dieses. Wir kommen unten auf diese Uebereinstimmung wieder zurück.

Digitized by Google

4. Triäthylsulfinhydrat, $(C_2H_5)_3S.OH$.

Diese Basis wurde aus reinem, krystallisirtem Jodid mit Hülfe von Silberoxyd und kaltem Wasser dargestellt. Die Zusammensetzung der für die Neutralisationsversuche benutzten Lösung war 1 Molecül der Basis auf 400 Molecüle Wasser. Für jeden Versuch wurde $\frac{1}{12}$ Molecül der Basis verwandt; die Wassermenge der Lösung betrug demnach 600 Grm. und dieselbe bildete den Inhalt des unteren Behälters des Calorimeters. Der obere Behälter enthielt ein äquivalentes Gewicht der Säure, gelöst in 300 Grm. Wasser. Hier ist alsdann $a = 300$, $b = 600$, ferner $p = 8$ Grm. und $q = 2^{\circ}$.

$(2C^6H^{15}SOHAq, SO^4H^2Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
692	18,5°	18,850°	19,100°	20,420°	1273°	$\frac{1}{24}$	30590°

$(2C^6H^{15}SOHAq, H^2Cl^2Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
693	18,5	18,430	19,060	20,110	1142	$\frac{1}{24}$	27440

Die Neutralisationswärme des Triäthylsulfinhydrats ist demnach mit derjenigen des Tetramethylammoniumhydrats und also auch des Kalihydrats völlig übereinstimmend.

---

5. Platodiamminhydrat, $Pt(NH_3)_4.O_2H_2$.

Die Basis wurde durch Zersetzung des Chlorids $Pt(NH_3)_4.H_2Cl_2 + H_2O$ dargestellt. Dieses Salz krystallisirt bekanntlich sehr leicht und kann deshalb ohne Schwierigkeit ganz rein dargestellt werden. Durch Silberoxyd und Wasser wurde es so vollständig zersetzt, dass man die gesammte Menge der Basis als Lösung erhält. Die Zusammensetzung der benutzten Lösungen war

$$Pt(NH_3)_4.O_2H_2.800H_2O \ldots H_2SO_4.400H_2O \ldots H^2Cl^2.400H_2O.$$

Digitized by Google

Der untere Behälter des Calorimeters enthielt in jedem Versuche $\frac{1}{28}$ Molecül der Basis, also 516 Grm. Wasser, der obere ein äquivalentes Gewicht der Säure, also 258 Grm. Wasser. Demnach wird $a = 258$, $b = 516$; ferner $p = 8$ Grm. und $q = 0$.

$(PtN^4H^{12}.O^2H^2Aq, H^2SO^4Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
694	18,0°	18,670°	18,340°	19,865°	1102c	$\frac{1}{28}$	30850c

$(PtN^4H^{12}.O^2H^2Aq, H^2Cl^2Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
695	18,2	18,790	18,250	19,675	975	$\frac{1}{28}$	27300

Die Neutralisationswärme des Platodiamminhydrats ist also gleich derjenigen der beiden zuletzt untersuchten Basen, und besitzt dasselbe somit dieselbe Neutralisationswärme wie die Alkalien und alkalischen Erden. Die Basis enthält zwei Hydroxylgruppen und ist eine divalente Basis; sie schliesst sich demnach ganz den alkalischen Erden an, wie die vorhergehenden monovalenten Basen, Tetramethylammonium- und Triäthylsulfinhydrat, sich den Alkalien anschliessen.

---

6. Theoretische Resultate.

Die eben besprochenen drei Basen, deren Neutralisationswärme sich als gleich gross herausgestellt hat, nämlich

$$N(CH_3)_4 . OH$$
$$S(C_2H_5)_3 . OH$$
$$Pt(NH_3)_4 . O_2H_2$$

gehören drei verschiedenen Gruppen von Körpern an, denn die erste ist eine quaternäre Stickstoffbasis, die zweite eine Schwefelbasis und die dritte eine Platinabasis; die beiden ersten sind monovalente Basen, die letzte ist divalent.

Digitized by Google

Die grosse Uebereinstimmung in der Neutralisationswärme dieser Basen, sowohl unter sich als auch mit derjenigen der Alkalien und alkalischen Erden verglichen, geht aus der folgenden Zusammenstellung, in welcher dieselbe für 2 Aequivalente angegeben ist, deutlich hervor.

Name der Basis	Schwefelsäure	Chlorwasserstoffsäure
Lithionhydrat	31290^c	27700^c
Natronhydrat	31380	27490
Kalihydrat	31290	27500
Thalliumoxydulhydrat	31130	27520
Barythydrat	—	27780
Strontianhydrat	30710	27630
Kalkhydrat	31140	27900
Magnesiahydrat	31220	27690
Tetramethylammoniumhydrat	31030	27490
Triäthylsulfinhydrat	30590	27440
Platodiaminhydrat	30850	27300

Alle diese Werthe gelten für die Neutralisation zwischen wässrigen Lösungen von Säuren und Basen, wobei das gebildete Salz als wässrige Lösung resultirt; d. h. für Chlorthallium in stark verdünnten Lösungen. Magnesiahydrat ist freilich nicht in Wasser löslich, aber es ist wahrscheinlich, dass hier die Lösungswärme Null ist.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die Neutralisationswärme sämmtlicher Basen gleich gross ist, dass die Abweichungen zwischen den Zahlen jeder Columne von zufälligen Einflüssen herrühren, und dass man aus dieser Uebereinstimmung der Neutralisationswärme auf eine Uebereinstimmung der Constitution dieser Basen schliessen darf.

In der That werden auch diese Basen alle als Hydroxylbasen angesehen, sechs derselben als monovalente, die übrigen fünf als divalente. Da die Neutralisationswärme für gleiche Aequivalente dieselbe ist, und da die chemischen Eigenschaften sich auch gegenseitig sehr nähern, so darf man wohl annehmen, dass die Constitution

Digitized by Google

der Basen eine ähnliche ist; während die ersten acht Basen aus Metall und Hydroxyl gebildet sind, ist die Zusammensetzung der letzten drei Basen: sauerstofffreie Radicale und Hydroxyl. Ebenso wie die grosse Verschiedenheit der metallischen Radicale, wie Lithium und Thallium, in der wässrigen Lösung der Hydrate ausgeglichen sind, so ist auch eine mögliche Verschiedenheit der Radicale der drei letzten Basen in den wässrigen Lösungen ihrer Hydrate aufgehoben.

Sehr wahrscheinlich kann man die Neutralisationserscheinungen dieser drei Basen als typisch für grosse Gruppen verwandter Basen ansehen, und es lohnte sich gewiss der Mühe, diese Untersuchung auf andere quaternäre sauerstofffreie Amine, sowie auf die Kobalt- und Chrombasen u. s. w. auszudehnen. Wie wir gleich sehen werden, ändern sich die Neutralisationswärmen bedeutend, sobald Sauerstoff in das Radical der Basis eingeht.

---

7. Hydroxylamin, H_2NOH.

Um die Neutralisationswärme des Hydroxylamins zu untersuchen, zersetzte ich eine Lösung von reinem, normalem Hydroxylaminsulfat durch Barythydrat; die beobachtete Wärmetönung ist die Differenz zwischen der Neutralisationswärme des Baryum- und Hydroxylaminsulfats. Ferner wurde die durch diese Zersetzung entstandene Lösung mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt, woraus die Neutralisationswärme des chlorwasserstoffsauren Salzes folgte. Schliesslich wurde eine Lösung von Hydroxylaminchlorid mit Natronhydratlösung vermischt, um die Avidität der Basis zu festzustellen.

In dem Versuche No. 696 enthielt der Behälter B $\frac{1}{20}$ Mol. $(NH_3O)_2SO_4H_2$ und 540 Grm. Wasser; A dagegen $\frac{1}{20}$ Molecül BaO_2H_2 gelöst in 325,4 Grm. Wasser. Die Constanten sind demnach $a = 325{,}4$, $b = 540$, $p = 8$ und $q = 0$.

Im Versuche No. 697 enthielt der Behälter B $\frac{1}{20}$ Molecül NH_3O und 439,5 Grm. Wasser, der andere Behälter dagegen $\frac{1}{20}$ Molecül HCl und 360 Grm. Wasser. Die Constanten sind deshalb $a = 360$, $b = 439{,}5$, $p = 8$ und $q = 0$.

Digitized by Google

Im Versuche No. 698 reagiren $\frac{1}{25}$ Molecül Chlorid gelöst in 400 Grm. Wasser auf $\frac{1}{25}$ Molecül Natronhydrat gelöst in 200 Grm. Wasser; demnach ist $a = 200$, $b = 400$, $p = 8$ und $q = 0$.

$(N^2H^6O^2.H^2SO^4Aq, BaO^2H^2Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
696	20,5°	19,025°	19,500°	20,200°	766^c	$\frac{1}{20}$	15320^c
			$(NH^3OAq, HClAq)$				
697	19,5	18,160	20,320	19,930	463	$\frac{1}{20}$	9260
			$(NH^3O.HClAq, NaOHAq)$				
698	17,5	17,525	17,825	18,025	181,6	$\frac{1}{25}$	4540

Wenn die Wärmetönung des Versuches No. 696 von 36900^c, der Neutralisationswärme des Baryumsulfats, abgezogen wird, so folgt diejenige des Hydroxylaminsulfats oder 21580^c, während der Versuch No. 697 direkt die Neutralisationswärme für 1 Molecül des Chlorids giebt d. h. 9260^c. Wenn die Wärmetönung des Versuches No. 698 von der Neutralisationswärme des Chlornatriums abgezogen wird, so erhält man 13745^c—4540^c=9205^c; da nun der Versuch No. 697 als Neutralisationswärme des Hydroxylaminchlorids 9260^c ergeben hat, so folgt aus der Gleichheit dieser beiden Werthe, dass Natronhydrat in wässriger Lösung das Hydroxylamin vollständig aus seiner Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure abscheidet; das Hydroxylamin ist demnach eine sehr schwache Basis, was schon aus der geringen Neutralisationswärme hervorgehen dürfte. Dieselbe ist, auf 2 Molecüle der Basis berechnet, in der folgenden Tabelle mit derjenigen des Ammoniaks und der Amine verglichen.

Digitized by Google

Neutralisationswärme für 2 Moleciüle der Basis.

Basis	Schwefelsäure	Chlorwasserstoff-säure
Ammoniak	28150°	24540°
Aethylamin	—	26880
Methylamin	—	26230
Dimethylamin	—	23620
Trimethylamin	21080	17480
Hydroxylamin	21580	18520

Die Neutralisationswärme des Hydroxylamins ist demnach um 6000—7000° geringer als diejenige des Ammoniaks und nähert sich stark derjenigen des Trimethylamins. Die Ursache dieser geringeren Neutralisationswärme liegt zweifellos im Sauerstoffgehalt der Basis.

---

8. Methylchininhydrat, $C_{21}H_{27}N_2O_2.OH$.

Das Methylchininhydrat ist eine quaternäre (Ammonium-) Basis, analog dem Tetramethylammonium bezüglich seiner stark alkalischen Eigenschaften und Mangel an Flüchtigkeit. Man könnte erwarten, dass sie wie die letztere und die oben besprochenen Hydroxylbasen eine starke Neutralisationswärme besitzt; aber das Radical der Basis ist sauerstoffhaltig, wodurch der basische Charakter herabgedrückt wird.

Der Neutralisationsversuch wurde mit einer Lösung der Basis, deren Aequivalent 32356 Grm. betrug, angestellt; von dieser Lösung wurde $\frac{1}{10}$ Aequivalent mit Chlorwasserstoff neutralisirt; es ist hier $a = 100$, $b = 800$, $p = 8$, $q = 0$.

$(C^{21}H^{27}N^2O^2.OHAq, HClAq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
699	18,4°	17,860°	18,305°	18,555°	271°	$\frac{1}{10}$	10840°

Digitized by Google

Die Neutralisationswärme des Methylchininhydrats beträgt demnach nur 10840° für 1 Molecül Chlorwasserstoffsäure, während diejenige der sauerstofffreien Ammoniumbasen, des Aethylsulfinhydrats und des Platodiaminhydrats gleich derjenigen des Kalihydrats oder etwa 13740° ist. Das Sauerstoff enthaltende Radical der Methylchininbase vermindert demnach die normale Neutralisationswärme der quaternären Basis um 2900° pro Molecül, ebenso wie diejenige des Hydroxylamins um 3260° geringer ist als diejenige des Ammoniaks.

---

9. Triäthylstibinoxyd, $Sb(C_2H_5)_3O$.

Das Triäthylstibinoxyd steht etwa in demselben Verhältniss zum Stibäthyl wie Hydroxylamin zum Ammoniak; da aber der Sauerstoff eine starke Affinität zum Antimon besitzt, während Stickstoff und Sauerstoff keine Affinität zu einander zeigen, so mag die Constitution dieser Basen doch verschieden sein. Der Neutralisationsversuch mit Schwefelsäure zeigte eine auffallend geringe Wärmeentwicklung, nämlich nur 3650°. Ich untersuchte deshalb das Verhalten der Jodwasserstoffsäure zur Basis, weil diese mit Jodwasserstoffsäure ein krystallinisches schwerlösliches Salz bildet; aber die Wärmetönung war in diesem Falle noch geringer, nur 830°, obgleich das Jodid auskrystallisirte. Das Triäthylstibinoxyd ist demnach eine sehr schwache Basis. Die Versuche sind die folgenden:

$(SbC^6H^{15}OAq, SO^4H^2Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
	0	0	0	0			
700	18,4	18,530	18,370	18,575	26°	$\frac{1}{18}$	3650°
	$(SbC^6H^{15}OAq, 2HJAq)$						
701	18,7	18,570	18,740	18,700	26	$\frac{1}{32}$	830

In diesen Versuchen ist $a = b = 300$ Grm., $p = 8$ Grm. und $q = 0$.

Digitized by Google

10. Harnstoff, $CO.N_2H_4$.

Obgleich der Harnstoff ebenso wie viele andere Amide Verbindungen mit Säuren eingeht, besitzt er doch nur eine sehr schwache Affinität für diese. Die Versuche mit diesem Körper wurden in etwas anderer Weise ausgeführt als die vorhergehenden. Da der Harnstoff sich äusserst leicht in Wasser löst, kann die Wärmetönung der Reaction desselben auf die Säure am einfachsten dadurch bestimmt werden, dass man krystallisirten Harnstoff einerseits in Wasser, andererseits in säurehaltigem Wasser löst und die Wärmetönung misst; die Differenz der beiden Werthe entspricht der Wärmetönung der Reaction der beiden Körper in wässriger Lösung. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{8}$ Molecül oder 7,5 Grm. Harnstoff benutzt; die Wassermenge betrug 450 Grm. und in dem zweiten Versuche enthielt diese $\frac{1}{8}$ Molecül Salpetersäure. Die Berechnung der Versuche geschieht in beiden Fällen nach der Formel

$$r = (t_2 - t_1)\ 455^0,$$

indem der Wasserwerth des calorimetrischen Gefässes 5 Grm. beträgt.

No.	T	t_1	t_2	r	s	R
			(CON^2H^4, Aq)			
702	18,2°	18,250°	17,330°	$-418,6^c$	$\frac{1}{8}$	-3349^c
			(CON^2H^4, NO^3HAq)			
703	18,2	18,200	17,325	$-398,0$	$\frac{1}{8}$	-3184

Die Lösungswärme des Harnstoffs ist demnach fast dieselbe für Wasser und wässrige Salpetersäure; der Unterschied 165^c entspricht der Wärmetönung der Reaction von Harnstoff und Salpetersäure in wässriger Lösung und ist so gering, dass man geneigt sein könnte, keine Reaction zwischen diesen beiden Körpern in wässriger Lösung anzunehmen.

Auch gegen Natronhydrat zeigt der Harnstoff keine Reactionswärme in wässriger Lösung. Um diese Reaction zu

Digitized by Google

untersuchen, wurden Lösungen von Harnstoff und Natronhydrat, die auf 1 Molecül des Körpers 200 Molecüle Wasser enthielten, gemischt; und zwar wurde im Versuche $\frac{1}{8}$ Molecül benutzt; also ist $a = b = 450$ Grm.

$(CON^2H^4Aq, NaOHAq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
704	18,2°	17,895°	18,370°	18,150°	16^c	$\frac{1}{8}$	128^c

Harnstoff zeigt weder für Natronhydrat noch für Salpetersäure in wässriger Lösung ein Verbindungsvermögen, welches durch eine namhafte Wärmetönung sich erkennen lässt; denn dieselbe beträgt nur pro Molecül 130 — 160^c. Der Körper ist am besten als indifferent zu bezeichnen; der basische Charakter des Ammoniaks ist durch die Substitution eines Theils des Wasserstoffs durch das Säureradical, CO, aufgehoben worden.

Aus dem Versuche No. 702 folgt, dass die Lösungswärme des Harnstoffs —3350^c beträgt; der Körper löst sich also mit bedeutender Wärmeabsorption in Wasser, was auch die unmittelbare Beobachtung zeigt.

---

11. Anilin, $NH_2 . C_6H_5$.

Die wässrige Lösung des Anilins zeigt keine, oder doch jedenfalls nur eine sehr schwache alkalische Reaction; die normalen Salze desselben reagiren stark sauer, und das Anilin verhält sich also wie eine schwache Basis. Um die Neutralisationswärme zu messen, löste ich schwefelsaures Anilin in Wasser, wodurch gleichzeitig die Läsungswärme dieses Salzes erhalten wurde, und versetzte die Lösung mit einer äquivalenten Menge Natronhydratlösung. Die beobachtete Wärmetönung geht aus der folgenden Tabelle hervor.

Digitized by Google

$(C^{12}H^{14}N^2 . H^2SO^4, Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
705	18,0°	—	18,260°	17,880°	−173°	$\frac{1}{16}$	−2768°
			$(C^{12}H^{14}N^2 . H^2SO^4 Aq, 2 NaOHAq)$				
706	18,0	17,995	17,920	18,845	806	$\frac{1}{16}$	12900

In No. 705 ist $a = 0$, $b + p = 455$ Grm.; in No. 706 $a = b = 450$ Grm., $p = 8$ Grm. und $q = 0$.

Der erste Versuch giebt die Lösungswärme des schwefelsauren Anilins; sie ist negativ wie diejenige des entsprechenden Ammoniaksalzes. Aus dem zweiten Versuche folgt die Neutralisationswärme des schwefelsauren Anilins als Differenz zwischen der Neutralisationswärme des schwefelsauren Natrons (31380°) und R; denn durch das Vermischen der beiden Lösungen entsteht eine fast neutral reagirende Flüssigkeit, was ein Kennzeichen der vollständigen Zersetzung ist; wäre das Anilin nicht vollständig von der Schwefelsäure getrennt, so müsste die Lösung wegen des Ueberschusses an Natronhydrat alkalisch reagiren. Nach der Reaction bleibt das Anilin in der Flüssigkeit gelöst, und die Neutralisationswärme für Anilin in wässriger Lösung ist demnach

$$(2\,C^6H^7NAq, H^2SO^4Aq) = 18480^c.$$

Verglichen mit Ammoniak, dessen Wärmetönung bei der Neutralisation mit Schwefelsäure 28150° beträgt, ist demnach das Anilin eine schwache Basis.

---

12. Toluidin, C^7H^9N.

Toluidin wurde in ähnlicher Weise wie Anilin untersucht. Eine Lösung von chlorwasserstoffsaurem Toluidin wurde mit einer äquivalenten Natronlösung zersetzt; durch die Zersetzung entsteht eine neutrale Flüssigkeit, die das Toluidin gelöst enthält, die Zersetzung ist demnach vollständig. Die Wärmeentwicklung der Reaction beträgt pro Molecül 6130°.

Digitized by Google

$(C^7H^9N.ClHAq, NaOHAq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	R
707	18,5°	18,085°	18,500°	18,765°	429°	0,07	6130°

Wird nun dieser Werth von der Neutralisationswärme des Natronhydrats d. h. von 13750° abgezogen, so findet man für diejenige des Toluidins in wässriger Lösung

$$(C^7H^9NAq, HClAq) = 7620^c.$$

Oben hatten wir 18480° als die Neutralisationswärme des schwefelsauren Anilins gefunden; wenn diejenige des chlorwasserstoffsauren Salzes etwa 3500° geringer als diejenige einer äquivalenten Menge des schwefelsauren Salzes ist, so würde jene etwa 15000° für 2 Molecüle Anilin betragen; für 2 Molecüle Toluidin wird sie aber nach der oben gefundenen Zahl 15240°, und es folgt daraus, dass Anilin und Toluidin gleich grosse Neutralisationswärme haben und beide schwache Basen sind.

Gleichzeitig habe ich die Lösungswärme des Toluidins und des chlorwasserstoffsauren Salzes gemessen. Vom ersteren wurde 8 Grm. in einer verdünnten Chlorwasserstofflösung, deren Wassermenge 450 Grm. betrug, gelöst, und vom chlorwasserstoffsauren Salze 0,07 Molecül oder 10,07 Grm. in 450 Grm. Wasser. In beiden Versuchen ist $a = 0$, $p + b = 455$ Grm. und $q = 0$.

$(C^7H^9N, HClAq)$

No.	T	t_b	t_c	r	s	R
708	18,0°	17,620°	18,170°	230°	$\frac{8}{107}$	3080°
			$(C^7H^9N.HCl, Aq)$			
709	18,9	18,980	18,480	— 227	0,07	— 3250

Ein Molecül krystallisirtes Toluidin löst sich nach No. 708 in Chlorwasserstoffsäure mit einer Wärmeentwicklung von 3080°,

Digitized by Google

während die Neutralisationswärme der wässrigen Lösung desselben 7620^c beträgt (vgl. oben). Der Unterschied zwischen diesen Zahlen stellt die Lösungswärme des Toluidins dar; sie ist — 4540^c. Die numerischen Resultate sind demnach:

$$(C^7H^9N, Aq) = -4540^c$$
$$(C^7H^9NAq, HClAq) = 7620$$
$$(C^7H^9N.HCl, Aq) = -3250$$
$$(C^7H^9N, HCl) = 23650.$$

Der letzte Werth, die Reactionswärme zwischen krystallisirtem Toluidin und gasförmigen Chlorwasserstoff, resultirt, wenn von der Summe der beiden ersten Werthe der dritte Werth abgezogen und das Resultat um die Lösungswärme des Chlorwasserstoffs (17320^c) vermehrt wird.

Digitized by Google

G. Zusammenstellung der numerischen Resultate der Untersuchung über die Neutralisationswärme der Basen.

Die numerischen Resultate der Untersuchung der Neutralisationsphänomene der Basen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt, und zwar enthält die erste Abtheilung derselben die direkten Resultate der Versuche nach der Natur der chemischen Reaction derselben in Gruppen geordnet. Den einzelnen Werthen ist die Nummer der entsprechenden Versuchsgruppe beigefügt, wodurch man leicht die Einzelnheiten der Versuche in den vorangehenden Abschnitten nachschlagen kann. Sämmtliche Werthe gelten für verdünnte Lösungen und bei einer Temperatur von 18—20° C.

I.

Die direkten Resultate der Versuche.

1. Neutralisation anorganischer Basen.

B	(BAq, H^2SO^4Aq)		$(BAq, 2HClAq)$		$(BAq, 2HNO^3Aq)$	
2LiOH	No. 544	31288°	No. 557	27696°	—	—
2NaOH	266	31378	558	27488	No. 569	27364°
2KOH	545	31288	559	27504	570	27544
2TlOH	546	31095	560	47528	—	27380
BaO^2H^2	547	36896	561	27784	571	28264
SrO^2H^2	549	30710	562	27630	—	—
CaO^2H^2	550	31140	563	27900	—	—
$2NH^3$	551	28152	564	24544	572	24644

Digitized by Google

Hieran schliesst sich die folgende Reaction No. 674 ff.

$$2(NH^3Aq, C^2H^4O^2Aq) = 24020^c.$$

Diese Reactionen finden zwischen den Lösungen der reagirenden Körper statt, und die gebildeten Salze bleiben in der Lösung; nur für Baryumsulfat und Thalliumchlorid gilt der Werth für die völlige Präcipitation der Verbindung.

An diese Versuche schliessen sich die folgenden, in welchen eine in Wasser unlösliche Basis durch die Säure gelöst und neutralisirt wird:

No. 603 b	$(CuO, 2H^2SO^4Aq)$	$= 18130^c$
655	$(PbO, 2HNO^3Aq)$	$= 17775$
656	$(PbO, 2C^2H^4O^2Aq)$	$= 15468.$

2. Neutralisation organischer Basen.

B	(BAq, H^2SO^4Aq)		$(BAq, 2HClAq)$	
$2.C^2H^5.NH^3$	—	—	No. 686	26880^c
$2.CH^3.NH^2$	—	—	683	26230
$2.(CH^3)^2.NH$	—	—	685	23620
$2.(CH^3)^3.N$	No. 689	21080^c	687	17480
$2.(CH^3)^4N.OH$	690	31032	691	27490
$2.(C^2H^5)^3S.OH$	692	30590	693	27440
$(NH^3)^4Pt.O^2H^2$	694	30850	695	27300
$2.NH^3O$	696	—	697	18520
$2.C^{21}H^{27}N^2O^3.OH$	—	—	699	21680
$Sb(C^2H^5)^3O$	700	3650	—	—

Die Reaction zwischen der Säure und der Basis findet in wässriger Lösung statt, und die Salze sind alle in der entstandetenen Flüssigkeit enthaln.

Digitized by Google

3. Einfache Zersetzungen.

a. Schwefelsäure und Baryt- oder Bleisalze.

Q	(Q Aq, H^2SO^4Aq)	
$BaCl^2$	No. 565	9152c
BaN^2O^6	576	8560
BaS^2O^6	582	9136
$BaCl^2O^6$	580	8840
$Ba(PO^2H^2)^2$	579	5965
$Ba(C^2H^5.SO^4)^2$	581	9336
$Ba(C^2H^3O^2)^2$	583	9992
PbN^2O^6	667	5448
$Pb(C^2H^3O^2)^2$	668	7656

b. Schwefelsaure Salze und Baryt- oder Kalihydrat.

Q	(QAq, BaO^2H^2Aq)		(QAq, 2KOH Aq)	
Na^2SO^4	No. 553	5492c	—	—
K^2SO^4	554	5632	—	—
Tl^2SO^4	555	5728	—	—
$N^2H^8SO^4$	556	8792	—	—
$MgSO^4$	588	5840	No. 596	−88c
$MnSO^4$	589	10304	597	+4912
$NiSO^4$	590	10628	598	5532
$CoSO^4$	591	12224	599	5888
$FeSO^4$	592	12004	600	6340
$CdSO^4$	593	13072	601	7066
$ZnSO^4$	594	13428	602	7936
$CuSO^4$	595	18456	603	12376
Ag^2SO^4	—	—	670	16800
$\frac{1}{3}.Fe^2(SO^4)^3$	—	—	636	19984
$\frac{1}{3}.Be^2(SO^4)^3$	—	—	626	15192
$\frac{1}{3}.La^2(SO^4)^3$	643	9458	—	—
$\frac{1}{3}.Ce^2(SO^4)^3$	647	10872	—	—

Digitized by Google

Q	(QAq, BaO^2H^2Aq)		$(QAq, 2KOHAq)$	
$\frac{1}{3}.Di^2(SO^4)^3$	No. 648	11175°	—	—
$\frac{1}{3}.Y^2(SO^4)^3$	645	11826	—	—
$\frac{1}{3}.Al^2K^2(SO^4)^4$	635	16000	No. 632	10176°
$\frac{1}{3}.Cr^2K^2(SO^4)^4$	—	—	633	14848
$\frac{1}{3}.Fe^2K^2(SO^4)^4$	—	—	634	20040
$(NH^3O)^2H^2SO^4$	696	15320	—	—
$(NC^6H^7)^2H^2SO^4$	—	—	706	12900

An diese Gruppe schliessen sich die folgenden Reactionen an:

No. 622 $(CuC^4H^6O^4Aq, BaO^2H^2Aq) = 14072°$
649 $(Er^2.6C^2H^3O^2Aq, 3BaO^2H^2Aq) = 25680$
671 $(2AgNO^3Aq, BaO^2H^2Aq) = 17380$
678 $(CO^2.N^2H^6Aq, BaO^2H^2Aq) = 4971.$

c. Partielle Zersetzungen.

n	$(Be^2S^3O^{12}Aq, nKOHAq)$		$(Fe^2Cl^6Aq, nNaOHAq)$	
2	No. 623	18900°	No. 628	17040°
3	624	26784	629	25308
4	625	33426	630	33408
6	626	45576	631	49008

n	$(PbN^2O^6Aq, nNaOHAq)$		$(PbC^4H^6O^4Aq . nKOHAq)$	
$\frac{1}{2}$	No. 662	6396°	No. 657	4332°
1	663	12678	658	8196
2	664	11952	—	—
4	665	11064	—	—
12	666	8260	—	—

No. 659 ff. $(PbO.PbC^4H^6O^4Aq, 2NO^3HAq) = 12037°$
577 $(K^2SO^4Aq, 2NO^3HAq) = -2968$
578 $(2KNO^3Aq, SO^4H^2Aq) = +709.$

Digitized by Google

4. Doppelte Zersetzungen.

a. Schwefelsaure Salze und Barytsalze

Q	$(QAq, BaCl^2Aq)$		(QAq, BaN^2O^6Aq)	
Na^2SO^4	No. 566	5240°	No. 573	4680°
K^2SO^4	567	5280	574	(5648)
Am^2SO^4	568	5408	575	5048
$MgSO^4$	604	5600	610	4936
$MnSO^4$	605	5600	—	—
$CoSO^4$	606	5688	—	—
$CdSO^4$	607	5683	612	5128
$ZnSO^4$	608	5504	—	—
$CuSO^4$	609	5616	613	5080

Der Werth 5648° für No. 574 ist zu hoch (vgl. den Text S. 322).

Q	$(QAq, 3BaCl^2Aq)$	
$Be^2.3SO^4$	No. 627	19980°
$Fe^2.3SO^4$	639	27432
$La^2.3SO^4$	650	20016
$Ce^2.3SO^4$	653	21762
$Di^2.3SO^4$	654	22140
$Y^2.3SO^4$	651	22842

Q	$(QAq, 4BaCl^2Aq)$	
$K^2SO^4.Al^2(SO^4)^3$	No. 449	25628°
$K^2SO^4.Cr^2(SO^4)^3$	450	24544

Digitized by Google

Q	$(QAq, BaC^4H^6O^4Aq)$		$(QAq, BaC^4H^{10}.S^2O^8Aq)$	
Na^2SO^4	No. 618	5040^c	No. 585	4884^c
K^2SO^4	619	5136	—	—
$CaSO^4$	—	—	613	5784
$ZnSO^4$	620	4608	—	—
$CuSO^4$	621	4368	614	5736
$Fe^{2/3}SO^4$	642	6736	—	—

No. 584 $(Na^2SO^4Aq, BaCl^2O^6Aq) = 4980^c$
617 $(CuSO^4Aq, BaCl^2O^6Aq) = 5950$
641 $(Fe^2S^3O^{12}Aq, 3BaCl^2O^6Aq) = 28020$
640 $(Fe^2S^3O^{12}Aq, 3BaN^2O^6Aq) = 25776$
615 $(MgSO^4Aq, BaS^2O^6Aq) = 5456$
616 $(CdSO^4Aq, BaS^2O^6Aq) = 5600$

b. Blei-, Strontium- und Calciumsalze.

No. 669 $(PbN^2O^6Aq, Na^2SO^4Aq) = 1712^c$
586 $(SrCl^2Aq, Na^2SO^4Aq) = -300$
587 $(CaCl^2Aq, Na^2SO^4Aq) = -438.$

II.

Neutralisationswärme der Basen.

Aus den direkten Resultaten der Versuche folgt entweder direkt oder indirekt die Neutralisationswärme der Basen, bezogen auf die verschiedenen Säuren; diese ist in den folgenden Tabellen enthalten. Aus der später folgenden Untersuchung über die kohlensauren Salze und dem Verhalten des Schwefelwasserstoffs den Basen gegenüber, welche im 3. Bande enthalten sind, werden in der Tabelle 2 einige Werthe mitgetheilt. Sämmtliche Werthe gelten, wie schon oben erwähnt, nur für stark verdünnte Lösungen und für mittlere Temperaturen von 18—20° C.

Digitized by Google

1. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure.

a. Anorganische Basen.

Q	Schwefelsäure (Q, SO^4H^2Aq)	Chlorwasserstoffsäure $(Q, 2ClHAq)$	Salpetersäure $(Q, 2NO^3HAq)$
2KOHAq	31290°	27500°	27540°
2NaOHAq	31380	27490	27360
2LiOHAq	31290	27700	—
2TlOHAq	31130	27520	27380
BaO^2H^2Aq	36900*)	27780	28260
SrO^2H^2Aq	30710	27630	—
CaO^2H^2Aq	31140	27900	—
MgO^2H^2	31220	27690	27520
MnO^2H^2	26480	22950	—
NiO^2H^2	26110	22580	—
CoO^2H^2	24670	21140	—
FeO^2H^2	24920	21390	—
CdO^2H^2	23820	20290	20320
ZnO^2H^2	23410	19880	19830
CuO^2H^2	18440	14910	14890
CuO	18800	15270	15250
PbO	23380*)	15390	17770
HgO	—	18920	6210
Hg^2O	—	30070*)	5790
Ag^2O	14490	42380*)	10880
N^2H^6	28150	24540	24640

Die mit *) bezeichneten Wärmetönungen gelten für die vollständige Präcipitation der entstandenen Verbindung; in allen anderen Fällen ist die gebildete Verbindung in der resultirenden Flüssigkeit gelöst. Für Thalliumchlorür ist die Wärmetönung 47680°, wenn die Verbindung als ungelöst angenommen wird.

Digitized by Google

Q	Schwefelsäure ($Q, 3SO^4H^2Aq$)	Chlorwasserstoffsäure ($Q, 6ClHAq$)
$La^2O^3 . xH^2O$	3.27470°	3.25020°
$Ce^2O^3 . xH^2O$	3.26030	3.24160
$Di^2O^3 . xH^2O$	3.25720	3.23980
$Y^2O^3 . xH^2O$	3.25070	3.23570
$Al^2O^3 . xH^2O$	3.20990	3.18640
$Be^2O^3 . xH^2O$	3.16100	3.13640
$Cr^2O^3 . xH^2O$	3.16440	3.13730
$Fe^2O^3 . xH^2O$	3.11280	3.11150

b. Organische Basen u. dgl.

Q	Schwefelsäure (QAq, SO^4H^2Aq)	Chlorwasserstoffsäure ($QAq, 2ClHAq$)
1 Mol. Platodiamminhydrat	30850°	27300°
2 „ Triäthylsulfinhydrat	30590	27440
2 „ Tetramethylammonhyd.	31030	27490
2 „ Ammoniak	28150	24540
2 „ Methylamin	—	26230
2 „ Dimethylamin	—	23620
2 „ Trimethylamin	21080	17480
2 „ Aethylamin	—	26880
2 „ Hydroxylamin	21580	18520
2 „ Methylchininhydrat	—	21680
1 „ Triäthylstibinoxyd	3650	—
2 „ Anilin	18480	(15480)
2 „ Toluidin	(18540)	15240

Digitized by Google

2. Kohlensäure, Schwefelwasserstoffsäure und Essigsäure.

Q	Kohlensäure (Q, CO^2Aq)	Schwefelwasserstoffsäure $(Q, 2SH^2Aq)$	Essigsäure $(Q, 2C^2H^4O^2Aq)$
$2NaOHAq$	20180°	15480°	26790°
$2KOHAq$	—	—	26430
BaO^2H^2	21820	15750	26900
SrO^2H^2	20550	—	—
CaO^2H^2	18510	—	—
MgO^2H^2	—	15680	26400
$2NH^3Aq$	16850 [1]	12390	24020
		(Q, SH^2Aq)	
MnO^2H^2	13230	10700°	—
NiO^2H^2	—	18630	—
CoO^2H^2	—	17410	—
FeO^2H^2	—	14570	—
CdO^2H^2	12990	27370	—
ZnO^2H^2	—	17970	18030
CuO^2H^2	—	—	12820
CuO	—	31670	13180
PbO	16700	29200	15470
HgO	—	45300	—
Tl^2O	—	38490	—
Cu^2O	—	38530	—
Ag^2O	14180	58510	—
$Fe^2O^3.3H^2O$	—	—	3.8020

[1]) Dieser Werth gilt für 100 Molecüle Wasser; für eine Lösung mit 400 Molecülen Wasser erhält man den Werth 15900° (vgl. S. 395).

Digitized by Google

3. Unterschwefelsäure, Aethylschwefelsäure und Chlorsäure.

(Q, RAq)

Q	*R*		
	$S^2O^6H^2$	$2(C^2H^5.SO^4H)$	$2ClO^3H$
$2NaOHAq$	27070°	26930°	27520°
BaO^2H^2Aq	27760	27560	28050
MgO^2H^2	27540	—	—
CoO^2H^2	—	21120	—
CdO^2H^2	20360	—	—
CuO^2H^2	—	14840	15550
$\frac{1}{3}Fe^2O^6H^6$	—	—	10780

---

4. Unterphosphorige und arsenige Säure.

(Q, RAq)

Q	$R = 2PO^2H^3$	$R = As^2O^3$
$2NaOHAq$	30320°	13780°
BaO^2H^2Aq	30930	14020

Die in diesen Tabellen zusammengestellten Werthe enthalten die Neutralisationswärme der Basen auf elf Säuren bezogen; diesen schliessen sich die am Schlusse des vorangehenden Hauptabschnittes, Seite 294 ff., tabellarisch geordneten Werthe der Neutralisationswärme des Natrons, auf eine grosse Anzahl von Säuren bezogen, an.

Digitized by Google

H. Theoretische Betrachtungen über die Neutralisationserscheinungen.

(Aus Journal f. prakt. Chemie 1876; [2], Bd. 13, S. 241—270.)

Das in diesem Bande mitgetheilte, sehr umfangreiche Material bietet ein reiches Feld für theoretische Betrachtungen über die Natur der Neutralisation, der einfachen, doppelten und partiellen Zersetzungen, über das Verhalten der Körper in wässriger Lösung und über den Einfluss, welchen die Temperatur auf diese Erscheinungen ausübt. Dem Plane unseres Werkes zufolge fasse ich aber hier nur die Wärmeentwicklung der Neutralisation von einem allgemeineren Gesichtspunkte ins Auge, um möglichst einfache Beziehungen aufzufinden.

1. Neutralisationswärme der Säuren.

Die Grösse der Wärmetönung der Neutralisation ist sowohl von der Art der Säure und der Basis, als von dem physikalischen Zustande derselben und der entstehenden Verbindungen, wie auch von der Temperatur abhängig. Selbst wenn die verschiedenen Säuren alle als Lösungen, die für jedes Aequivalent Säure dieselbe Wassermenge enthalten, untersucht werden, ferner wenn die zur Neutralisation benutzte Basis dieselbe ist, und wenn die entstandenen Verbindungen alle als wässrige Lösungen resultiren, so ist dennoch die Neutralisationswärme bei derselben Temperatur sehr verschieden.

Werden bei der Temperatur von etwa 18° zwei Molecüle Natronhydrat in wässriger Lösung, die für jedes Molecül etwa 200 Mol.

Digitized by Google

Wasser enthält, mit einer in Wasser gelösten Säure von derselben Concentration neutralisirt, so erhält man für die Wärmeentwicklung von je zwei Aequivalenten der Säure Werthe von 32540° bis 5530°. Die höchste Neutralisationswärme zeigt die in Wasser gelöste Fluorwasserstoffsäure, die kleinste die Cyanwasserstoffsäure.

Lassen wir die Cyanwasserstoffsäure, deren wässrige Lösung keine saure Reaction besitzt, ausser Acht, dann beträgt für die nächste Säure, die arsenige Säure, die Neutralisationswärme 13780°; aber auch diese Säure zeigt in wässriger Lösung kaum eine saure Reaction. Dagegen zeigt die Schwefelwasserstoffsäure, die unterchlorige Säure, die Borsäure, die Kohlensäure und die salpetrige Säure eine deutlich saure Reaction, und die ihnen entsprechende Neutralisationswärme beträgt für die Schwefelwasserstoffsäure 15500°, für die übrigen im Mittel 20000°. Grössere Werthe zeigen dann die Chromsäure, die Bernsteinsäure, die Weinsäure, die Aepfelsäure, die Aconitsäure und die Citronensäure, mit einer Neutralisationswärme von etwa 25000°, aber für die entschieden grösste Anzahl von Säuren liegt sie um 27000° herum. Hierher gehören die Wasserstoff- und die Sauerstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods, die Salpetersäure, die Unterschwefelsäure, die Chlorplatin- und die Chlorzinnsäure, die Aethylschwefelsäure, die Flusskieselsäure, die Orthophosphor- und die Orthoarsensäure, die Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und viele andere; der höchste für diese Säuren beobachtete Werth ist 27500°.

Nur wenige Säuren zeigen eine grössere Neutralisationswärme; dieses ist der Fall mit den Chloressigsäuren, der Oxalsäure, der phosphorigen Säure, der Metaphosphorsäure, der schwefligen Säure, der unterphosphorigen Säure, der Selensäure, der Schwefelsäure und der Fluorwasserstoffsäure, welche eine Neutralisationswärme besitzen, die zwischen 28000 und 32500° liegt.

Es ist kaum möglich, die Ursache dieser verschiedenen Neutralisationswärmen nachzuweisen. Zwar zeigen diejenigen Säuren, deren normale Salze eine alkalische Reaction haben, im Allgemeinen einen geringeren Werth als diejenigen, welche neutral

Digitized by Google

reagirende Salze bilden, aber diese Regel ist nicht ohne Ausnahmen; denn die phosphorige Säure und die Metaphosphorsäure haben eine bedeutend höhere Neutralisationswärme als die Chlorwasserstoffsäure und die Salpetersäure. Ferner könnte man, durch das Auftreten der vielen einbasischen Säuren in der 27000^c als Neutralisationswärme entsprechenden Gruppe auf einen Zusammenhang mit der Basicität der Säure schliessen; aber diese Gruppe umfasst auch die zweibasischen Wasserstoffsäuren, $PtCl_6H_2$, $SnCl_6H_2$, $SiCl_6H_2$, sowie die Ortho-Phosphor- und Arsensäure; ferner zeigt sich bei anderen einbasischen Säuren, wie die unterphosphorige Säure und die Fluorwasserstoffsäure, eine um 3 — 5000^c grössere Neutralisationswärme, während wir umgekehrt mehrbasische Säuren sowohl mit grösserer als mit kleinerer Neutralisationswärme antreffen. Auch die gleichartige Constitution der Säuren scheint keine gleich grosse Neutralisationswärme zu bedingen; zwar sind die Werthe für Schwefelsäure und Selensäure, für Arsensäure und Phosphorsäure, für Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure u. s. w. gruppenweise annähernd gleich gross, aber ein grosser Unterschied zeigt sich zwischen der schwefligen und der selenigen Säure, zwischen der Oxalsäure und der Bernsteinsäure. Fügen wir noch hinzu, dass kein Zusammenhang zwischen der Grösse der Neutralisationswärme und der Avidität der Säuren, d. h. der Stärke, mit welcher sie sich gegenseitig aus ihren Salzen verdrängen, festzustellen ist, indem z. B. die Fluorwasserstoffsäure, welche die höchste Neutralisationswärme besitzt, eben so vollständig aus ihrer Verbindung mit Natron, wie die eine weit geringere Neutralisationswärme zeigende Weinsäure und Citronensäure durch eine äquivalente Menge Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden wird, so mag es wohl als entschieden zu betrachten sein, dass die Ursache der ungleichen Neutralisationswärme, welche verschiedene Säuren unter gleichen Umständen zeigen, schwer in befriedigender Weise zu erklären ist.

Die Wärmetönung der Reaction zwischen Säuren und Basen in wässriger Lösung zeigt, dass diese Körper sich nach festen Verhältnissen mit einander verbinden, nur die Kieselsäure bildet eine Ausnahme. Bei der successiven Neutralisation eines Molecüls Natronhydrat wird die Wärmeentwicklung der hinzugefügten Säuremenge proportional, bis diese, je nach der Basicität der Säure,

Digitized by Google

1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ Molecül erreicht hat; von diesem Punkte an ändert sich das Wärmephänomen plötzlich, und die Wärmetönung, welche eine fernere Vermehrung der Menge der Säure hervorbringt, ist jedenfalls numerisch bedeutend geringer als vorher, und zwar bald positiv, bald negativ.

In der Art wurde die Basicität der Borsäure, der arsenigen Säure und der Ueberjodsäure, welche bis dahin unsicher war, festgestellt, und es zeigte sich, dass die drei Molecüle, B_2O_3, As_2O_3 und H_5JO_6, alle zweibasisch sind. Auch die Molecüle H_3PO_4 und H_3AsO_4 erweisen sich als zweibasisch, aber dreiatomig.

Für die Kieselsäure lässt sich aber aus der Wärmetönung die Basicität nicht ableiten, denn hier findet keine plötzliche Aenderung der Wärmetönung statt. Wahrscheinlich übt das Wasser dem gelösten kieselsauren Natron gegenüber eine schwach zersetzende Wirkung, wie wir dies auch bei dem kohlensauren Ammoniak bemerkt haben.

Die Existenz von sauren Salzen in wässrigen Lösungen ist höchst zweifelhaft, denn die Wärmetönung bei der Reaction der Säure auf sein normales Salz in wässriger Lösung ist nur gering und bald positiv, bald negativ. Nur für die Ueberjodsäure lässt sich die Bildung eines sauren Salzes in der wässrigen Lösung zweifellos durch die sie begleitende energische Reaction nachweisen; aber das Salz zersetzt sich und das Anhydrid des sauren Salzes, d. h. $NaJO_4$, schlägt sich als schwerlöslicher Körper nieder.

---

2. Neutralisationswärme der löslichen anorganischen Basen.

Die Wärmetönung bei der Neutralisation der verschiedenen Basen durch dieselbe Säure lässt sich in verschiedener Art zusammenstellen. Vergleicht man z. B. diejenige Wärmetönung, welche die Anhydride der Basen bei der Neutralisation mit derselben Säure zeigen, so trifft man sehr beträchtliche Differenzen. Werden die Anhydride der Basen in verdünnter Salpetersäure gelöst, dann liegt die Wärmetönung für je zwei Aequivalente Basis, z. B. Ag_2O, BaO, K_2O, zwischen 10880 bis weit über 55000^c hinaus; die erste Zahl gilt für Silberoxyd, die

Digitized by Google

letzte etwa für Baryt; genau kennen wir aber die höhere Grenze nicht; dieselbe ist wahrscheinlich beim Kali zu suchen, wo die Neutralisationswärme 52500° plus der Wärmetönung bei der Reaction von 1 Mol. K_2O auf 1 Mol. H_2O betragen würde; die letzte Grösse ist nicht bestimmt worden, ist aber jedenfalls sehr beträchtlich. Für die Reaction (Na^2O, H^2O) fand Hr. Beketoff kürzlich den Werth 35440° (Mém. de l'Acad. de St. Pétersbourg 1882, XXX, No. 2).

Man könnte ferner die Neutralisationswärme der Hydrate der Basen mit einander vergleichen; aber auch dann treten sehr bedeutende Verschiedenheiten auf, und zwar von etwa 11000° für Eisenoxydhydrat bis zu 52500° für Kalihydrat. Ganz anders aber wird das Verhältniss, wenn man die Neutralisationswärme der wässrigen Lösungen der Basen untersucht. Zwar sind nicht viele Basen in Wasser löslich, aber die Anzahl derselben ist doch hinlänglich, um die Erscheinung genau zu charakterisiren.

Lithion-, Natron-, Kali-, Thalliumoxydul-, Baryt-, Strontian- und Kalkhydrat zeigen alle in wässriger Lösung dieselbe Neutralisationswärme, ohne dass das so verschiedene Moleculargewicht von 14 für Lithium bis zu 408 für Thallium, oder die so verschiedene Bildungswärme der Basen selbst, von 56915° für (Tl, O, H) bis zu 104000° für (K, O, H) irgend einen Einfluss auf die Neutralisationswärme auszuüben scheint.

Die besprochenen 7 Basen bilden sämmtlich Hydrate im eigentlichen Sinne des Wortes, entsprechend den Formeln ROH und RO_2H_2, je nach der Valenz der verschiedenen Metalle. Die Stabilität dieser Verbindungen ist aber sehr verschieden; denn während das Thalliumhydrat sich sehr leicht in Anhydrid und Wasser spaltet, geht diese Zersetzung bei den alkalischen Erden nur sehr schwierig vor sich und ist wohl noch nicht bei den Alkalien beobachtet worden. Dieses verschiedene Verhalten stimmt sehr gut mit der ungleichen Wärmemenge überein, welche die Anhydride entwickeln, wenn sie sie unter Aufnahme von 1 Molecül Wasser sich in Hydrate umwandeln; während Herr Berthelot für Baryt, Strontian und Kalk beziehungsweise 17620, 17200 und 15100° fand, habe ich für Thalliumoxydul 3230° und Herr Beketoff für Natriumoxydul 35440° gefunden.

Auch gegen Wasser zeigen diese Hydrate ein verschiedenes Verhalten; denn Kali-, Natron-, Baryt-, Strontian- und Kalkhydrat

Digitized by Google

lösen sich in Wasser mit Wärmeentwicklung, die nach Herrn Berthelot für 2 Aequivalente beziehungsweise 24920, 19560, 10260, 9640 und 3000^c beträgt, während ich für 2 Aequivalente Thalliumoxydulhydrat — 6310^c gefunden habe (vgl. Band 3). Während demnach die Lösungswärme für Thalliumhydrat negativ ist, wird sie für Kalkhydrat positiv und steigt bis zum Kalihydrat, für welches die Lösungswärme zweier Aequivalente diejenige des Thalliumhydrats um 31230^c übersteigt.

Der sehr bedeutende Unterschied im Verhalten der verschiedenen Basen wird demnach ganz durch das Auflösen derselben in Wasser ausgeglichen, indem alle nach der Lösung dieselbe Neutralisationswärme zeigen. Dieses Verhalten ist mir als ein sehr kräftiges Argument zur Begründung der von mir mehrmals ausgesprochenen Meinung erschienen, dass die verschiedenen Körper in wässriger Lösung sich in einem analogen Zustande befinden, und dass deshalb einfache Relationen zwischen den Wärmetönungen sich bei den Reactionen der Körper in wässriger Lösung zeigen; ich betrachte den gelösten Zustand der Körper als einen Zustand, in welchem sie in thermochemischer Beziehung mit demselben Erfolge verglichen werden können, als es bezüglich anderer physikalischer Eigenschaften mit dem gasförmigen Zustande der Fall ist.

---

3. Neutralisationswärme der Ammoniumbasen und verwandter Körper.

Während die Anzahl der in Wasser löslichen anorganischen Basen verhältnissmässig gering ist, finden wir unter den organischen Basen eine grosse Anzahl, welche in Wasser löslich sind. Unter diesen Körpern giebt es nun viele, deren Constitution derjenigen der Alkalien oder alkalischen Erden analog ist. Hierher gehört eine grosse Anzahl der Ammoniumbasen und wahrscheinlich auch der ihnen analogen Phosphor- und Antimonbasen; ferner mehrere Platinabasen, das Triäthylsulfinhydrat und wahrscheinlich mehrere der metallhaltigen Basen. Alle diese Basen

Digitized by Google

haben mit dem Kalihydrat die Eigenschaft gemein, ein krystallinisches, in Wasser leicht lösliches, stark alkalisch reagirendes Hydrat zu bilden, welches die Säure vollständig neutralisirt. Eine Untersuchung dieser Basen bezüglich ihrer Neutralisationswärme bietet demnach ein besonderes Interesse; ich beschränkte mich aber wegen der etwas zeitraubenden Darstellung mehrerer dieser Körper vorläufig darauf, drei derselben zu untersuchen, welche sich leicht in grösserer Quantität rein darstellen liessen, nämlich Tetramethylammoniumhydrat, Triäthylsulfinhydrat und Platodiamminhydrat. Diese drei Basen gehören ausserdem drei verschiedenen Gruppen an, und zwar ist die erste eine einwerthige Ammoniumbase, die zweite eine einwerthige Schwefelbase und die letzte eine zweiwerthige Platinbase. Meine Untersuchung (vgl. Seite 399 ff.) hat das interessante Resultat ergeben, dass die drei genannten Basen in wässriger Lösung ganz dieselbe Neutralisationswärme besitzen wie die Alkalien und alkalischen Erden, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

Neutralisationswärme der in Wasser löslichen Basen der Formel ROH und RO_2H_2, für 2 Aequivalente der wässrigen Lösung.

Name der Basis	Schwefelsäure	Chlorwasserstoffsäure	Salpetersäure
Lithionhydrat	31290[c]	27700[c]	—
Natronhydrat	31380	27490	27360[c]
Kalihydrat	31290	27500	27540
Thalliumoxydulhydrat	31130	27520	27380
Barythydrat	—	27780	28260
Strontianhydrat	30710	27630	—
Kalkhydrat	31140	27900	—
Magnesiahydrat	31220	27690	—
Tetramethylammoniumhydrat	31030	27590	—
Triäthylsulfinhydrat	30590	27440	—
Platodiamminhydrat	30850	27300	—

Digitized by Google

Die erhaltenen Werthe gelten für den Fall, dass sich kein Niederschlag bildet, indem die sich bildenden Salze in Wasser gelöst bleiben; deshalb kann der Werth für Schwefelsäure und Baryt nicht angegeben werden.

Die Neutralisationswärme dieser 3 organischen Basen ist demnach in wässriger Lösung derjenigen der Alkalien und alkalischen Erden gleich. Nunmehr darf wohl auch als entschieden betrachtet werden, dass der chemische Process der Neutralisation bei allen diesen Basen der nämliche ist. Die resultirenden Lösungen reagiren ferner alle neutral, d. h. der verschiedene Charakter der Basen und Säuren hat sich in den Salzen ganz ausgeglichen.

---

4. Neutralisationswärme des Ammoniaks und der fetten Amine.

Eine andere grosse Gruppe von in Wasser löslichen Basen bilden Ammoniak und die substituirten Ammoniake. Diese sind von den Hydroxylbasen dadurch verschieden, dass sie kein Hydrat bilden; die wässrige Lösung enthält das Anhydrid als solches gelöst, und wahrscheinlich verhält sich deshalb das Ammoniak in wässriger Lösung ganz anders als die Alkalien, wie aus dem Folgenden hervorgeht.

Bei der Neutralisation der Alkalien in wässriger Lösung findet eine Ausdehnung der Flüssigkeit statt, während bei der Neutralisation der Ammoniaklösung eine Contraction beobachtet wird (vgl. Seite 54 ff.); selbstverständlich sind die ursprünglichen und die gebildeten Lösungen bei derselben Temperatur verglichen. Im ersten Falle findet keine Aenderung in der Anzahl der Molecüle statt, indem 1 Mol. KOH und 1 Mol. NO_3H nach der Neutralisation 1 Mol. KNO_3 und 1 Mol. H_2O bilden, während bei der Neutralisation der Ammoniaklösung die Anzahl der Molecüle um eins für jedes Molecül NH_3 verringert wird.

Die bei der Neutralisation der Alkalien entstandene Lösung bedarf für gleich starke Erwärmung eine grössere Wärmemenge als die beiden ursprünglichen zusammen, während das Umgekehrte beim Ammoniak der Fall ist, indem bei diesem

Digitized by Google

die Flüssigkeiten vor der Neutralisation eine grössere Wärmemenge zur Erwärmung als nach derselben verlangen (vergl. l. c.).

Die Neutralisationswärme ist ferner bei normaler Temperatur für Ammoniak bedeutend kleiner als für die Alkalien, nämlich um 3000°; auch zeigt die Aenderung derselben mit der Temperatur ein verschiedenes Verhalten; bei den Alkalien nimmt die Neutralisationswärme mit der Temperatur ab, beim Ammoniak ist die Aenderung dagegen positiv bei steigender Temperatur (vergl. Seite 65). Der Unterschied ist so bedeutend, dass, wenn die Aenderung auch bei höherer Temperatur denselben Werth hätte, die Neutralisation für Natron und Ammoniak bei einer Temperatur der Lösungen von etwa 50° gleich gross werden würde.

Von den mit Ammoniak homologen Basen habe ich vier untersucht, nämlich Aethylamin, Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin. Die Neutralisationswärme ist in der folgenden Tabelle enthalten.

Neutralisationswärme des Ammoniaks und der fetten Amine.

Base	Schwefelsäure	Chlorwasserstoffsäure
Ammoniak	28150°	24540°
Aethylamin	—	26880
Methylamin	—	26230
Dimethylamin	—	23620
Trimethylamin	21080	17480
Tetramethylammonhydrat	31030	27490
Kalihydrat	31290	27500

Der Tabelle ist die Neutralisationswärme des Tetramethylammonhydrats und des Kalihydrats zur Vergleichung beigefügt, und es zeigt sich dann

1) dass Ammoniak und die Amine eine weit geringere Neutralisationswärme als die quaternären Basen und als die anorganischen löslichen Basen besitzen;

Digitized by Google

2) dass die einmalige Substitution eines Alkoholradicals anstatt Wasserstoff die Neutralisationswärme erhöht, dagegen die mehrfache Substitution dieselbe erniedrigt. Diese Aenderung der Neutralisationswärme scheint von der Art der Säure unabhängig zu sein, so dass die Differenz in der Neutralisationswärme für Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure sich nicht ändert.

Bemerkenswerth ist die sehr niedrige Neutralisationswärme des Trimethylamins; sie ist um 7000° geringer als die des Ammoniaks und um 9000° geringer als die des Methylamins.

---

5. Neutralisationswärme der aromatischen Amine.

Die Amine der aromatischen Radicale verhalten sich ganz anders als diejenigen der Radicale der fetten Alkohole. In der Regel sind sie schwer löslich in Wasser, und die Lösung reagirt kaum alkalisch, wodurch sie sich wesentlich von den oben besprochenen unterscheiden, die leicht löslich sind und stark alkalische Lösungen geben. Es war demnach zu erwarten, dass die aromatischen Amine auch eine von der des Ammoniaks verschiedene Neutralisationswärme zeigen würden, und in der That habe ich sie auch bedeutend geringer gefunden. So fand ich, dass eine wässrige Lösung von Toluidin bei der Neutralisation mit Chlorwasserstoffsäure für je zwei Aequivalente der Basis 15240° entwickelt, und dass die Wärmetönung für Anilin unter denselben Umständen 15480° betragen würde.

Während die Neutralisationswärme des Ammoniaks, der primären und secundären Amine für Chlorwasserstoffsäure im Mittel 25340° für 2 Aequivalente beträgt, ist sie für die aromatischen Amine etwa 15360°. Dieser Unterschied ist höchst wahrscheinlich durch den verschiedenen Charakter der im Molecül des Ammoniaks für Wasserstoff substituirten Radicale, einerseits CH_3, andererseits C_6H_5 bedingt. Bezeichnen wir den Charakter des Wasserstoffs, wie auch denjenigen der Basen als positiv, dagegen denjenigen des Hydroxyls und der Säuren als negativ, dann sind CH_3 und die Homologe dieses Radicals als positive Radicale zu betrachten, und zwar als

Digitized by Google

solche, die dem Wasserstoff sehr nahe stehen. Treten nun diese Radicale anstatt Wasserstoff in ein Molecül ein, so wird der Charakter desselben nur wenig geändert. Deshalb bewahren die fetten Amine den Charakter des Ammoniaks und verhalten sich gegen die Säuren wie dieser Körper; ebenso behält der Alkohol den Charakter des Wassers als neutraler Körper, der in wässriger Lösung kaum merklich auf Säuren und Basen reagirt.

Anders ist es aber mit dem Radical C_6H_5 und seinen Homologen. Diese besitzen einen negativen Charakter, obgleich derselbe numerisch nicht demjenigen der stärkeren Säureradicale gleich gestellt werden kann. Es zeigt sich dieses deutlich im Verhalten der durch Substitution solcher Radicale entstandenen Körper. Tritt C_6H_5 anstatt H im Molecül des Ammoniaks auf, so verliert dieses dadurch einen Theil seines positiven oder basischen Charakters, ebenso seine alkalische Reaction und giebt eine bedeutend geringere Neutralisationswärme als das Ammoniak; der entstandene Körper gleicht gewissermassen mehr den Amiden als den Aminen.

Findet die Substitution im Molecül des Wassers statt, so beobachtet man dieselbe Wirkung; anstatt eines neutralen Körpers, eines Alkohols, entsteht ein Phenol mit negativem oder saurem Charakter. Da aber das Radical nicht den starken negativen Charakter der gewöhnlichen Säureradicale besitzt, so entsteht eine schwache Säure mit geringerer Neutralisationswärme, die sich nach Herrn Berthelot für Carbolsäure und Natronhydrat in wässriger Lösung zu 14800^c für 2 Aequivalente berechnet, während wir oben für die Mehrzahl der Säuren den Werth 27000^c fanden. Der negative Charakter des Radicals C_6H_5 hat demnach die Wirkung, einerseits bei der Substitution in das Molecül des Ammoniaks die Neutralisationswärme desselben um 9000^c zu vermindern, andererseits bei der Substitution in's Molecül des Wassers eine Neutralisationswärme von 14800^c hervorzurufen; es ist dieses ein entschiedener Beweis für den negativen Charakter des Radicals C_6H_5.

Da das Radical C_6H_5 seinen Charakter nicht dadurch ändert, dass CH_3 für H substituirt wird, weil die beiden letzten Radicale gleichen Charakter und zwar von etwa gleichem numerischen Werthe besitzen, so muss auch der Charakter des Toluidins sich demjenigen des Anilins anschliessen, was oben durch die Neu-

Digitized by Google

tralisationsversuche bestätigt ist. Ganz anders ist es aber, wenn der Wasserstoff durch ein negatives Radical substituirt wird; denn alsdann steigt der negative Charakter des neuen Radicals. Die Neutralisationswärme der Pikrinsäure oder des Trinitrophenols auf 2 Molecüle Natronhydrat bezogen beträgt nach Herrn Berthelot 27600^c, d. h. ist gleich der für die Mehrzahl der stärkeren Säuren normalen Neutralisationswärme, während die Carbolsäure nur 14800$_c$ zeigt.

Der geringere basische Charakter der aromatischen Amine zeigt sich schon darin, dass sie aus ihren Verbindungen fast vollständig durch Ammoniak ausgetrieben werden, während andererseits Ammoniak aus seinen Verbindungen fast vollständig durch die noch stärkeren Hydroxylbasen, wie Kalihydrat, ausgeschieden wird.

---

6. Neutralisationswärme der sauerstoffhaltigen organischen Basen.

Das Hydroxylamin hat die einfachste Zusammensetzung der hierher gehörenden Körper. Es schliesst sich den aromatischen Aminen insofern an, als es aus Ammoniak durch Substitution des negativen Radicals OH an Stelle des einen Wasserstoffatoms entstanden gedacht werden kann. Man konnte demnach erwarten, dass auch hier wie bei den aromatischen Aminen die Neutralisationswärme des Ammoniaks durch die Substitution dieses negativen Radicals vermindert werde; der Versuch hat diese Erwartung völlig bestätigt. Aus meinen Untersuchungen geht hervor, dass die Neutralisationswärme des Hydroxylamins für 2 Molecüle Chlorwasserstoffsäure nur 18520^c beträgt, d. h. dass sie um 6000 geringer ist als diejenige des Ammoniaks; die deprimirende Wirkung der Substitution von OH an Stelle von H ist demnach ganz entschieden constatirt.

Das Hydroxylamin gleicht auch darin den aromatischen Aminen, dass es eine schwache Basis ist, welche die Säuren nicht vollständig zu neutralisiren vermag, und die aus ihren Verbindungen reichlich durch Ammoniak und vollständig durch Natronhydrat ausgeschieden wird.

Digitized by Google

Das Triäthylstibinoxyd gehört ebenfalls zu den Basen, deren typische Neutralisationswärme durch das Auftreten von sauerstoffhaltigem Radical in dem Molecül bedeutend vermindert wird; ich fand für 1 Mol. Schwefelsäure nur 3650^c als Neutralisationswärme desselben.

Die Pflanzenalkaloide gehören bekanntlich zur Ammoniakgruppe, und es ist sehr wahrscheinlich, dass die Neutralisationswärme derselben bedeutend niedriger ist als diejenige des Ammoniaks, denn die Radicale, welche den Wasserstoff des Ammoniaks repräsentiren, sind sauerstoffhaltig und deshalb wahrscheinlich mehr negativ als dieser. Ich habe keines derselben untersucht, weil die Untersuchung wegen der Schwerlöslichkeit derselben schwierig durchzuführen ist. Dagegen schien es mir von grösserem Interesse, die quaternären Hydroxylbasen derselben zu untersuchen, weil sie mit den Ammoniumbasen grosse Aehnlichkeit zeigen. Ich wählte dazu das Methylchininhydrat, welches sich leicht rein darstellen lässt.

Das Methylchininhydrat zeigt zwar eine stark alkalische Reaction, neutralisirt aber die Chlorwasserstoffsäure nicht vollständig; es verhält sich in der letzten Beziehung wie die Amine der aromatischen Radicale und wie das Hydroxylamin. Die Neutralisationswärme einer Lösung derselben ist 21680^c für 2 Molecüle Chlorwasserstoffsäure. Die Neutralisationswärme des Methylchininhydrats ist demnach um etwa 5720^c niedriger als diejenige der oben besprochenen Hydroxylbasen: Tetramethylammoniumhydrat, Triäthylsulfinhydrat und Platodiamminhydrat, welche im Mittel 27400^c zeigen, und die anorganischen Basen: Kalihydrat, Barythydrat, Thalliumoxydulhydrat u. s. w., welche einen Mittelwerth von 27600^c zeigen. Es erklärt sich dieses einfach dadurch, dass im Methylchininhydrat sauerstoffhaltige (negative) Radicale auftreten, welche die Neutralisationswärme durch ihre Einwirkung auf den Charakter des Radicals vermindern; deshalb ist es auch wahrscheinlich, dass die Neutralisationswärme des Chinins sich bedeutend geringer herausstellen würde als diejenige des Ammoniaks.

Dass der Sauerstoffgehalt der Radicale den basischen Charakter der substituirten Ammoniake bedeutend abstumpft, ist eine alltägliche Erfahrung; in den besprochenen Versuchen wird aber

Digitized by Google

diese Wirkung durch die Aenderung der normalen Neutralisationswärme gemessen.

Wenn schon die Substitution der verhältnissmässig nur schwach negativen Radicale C_6H_5 und OH im Molecül des Ammoniaks die Neutralisationswärme desselben bedeutend vermindert, so ist zu erwarten, dass die Substitution von wirklichen Säureradicalen im Molecül des Ammoniaks die Neutralisationswärme noch weiter herabdrücken und denselben des Charakters einer Basis berauben werde. Wir beobachten dieses Verhalten bei den Amiden, die zwar sich mit Säuren verbinden, deren Verbindungen aber sehr schwach sind. Als Beispiel eines solchen Körpers habe ich den Harnstoff untersucht.

Der Harnstoff bildet bekanntlich bestimmte Salze, aber die Affinität desselben zu den Säuren ist sehr gering. Die Ursache liegt darin, dass im doppelten Ammoniak-Molecül das Säureradical CO die Stelle zweier Wasserstoffatome vertritt, wodurch wohl die Eigenschaft des Ammoniaks, sich mit Säuren zu verbinden, bewahrt aber zugleich die Affinität zu denselben bedeutend vermindert wird. Die Neutralisationswärme des Harnstoffs ist so gering, dass eine wässrige Lösung derselben mit Säuren eine kaum merkbare Wärmeentwicklung zeigt; ich fand nur 340^c für 2 Molecüle Salpetersäure.

---

7. Neutralisationswärme der Basen der Magnesiareihe.

Die zur Magnesiareihe gehörenden Basen: Magnesia, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxydul (Kadmiumoxyd), Zinkoxyd und Kupferoxyd zeigen in ihrem chemischen Verhalten eine sehr grosse Uebereinstimmung. Die Zusammensetzung dieser Basen, die Isomorphie ihrer wichtigsten Salze, wie die der schwefelsauren Salze, der Doppelsalze mit Kali- und Ammonsulfat, der Chlorplatin-, Bromplatin- und Chlorzinnsalze nach der Formel $PtCl_6R + 6H_2O$ und $PtBr_6R + 12H_2O$, der Spinelle $RO:R_2O_3$ u. s. w., die Unlöslichkeit der Basen in Wasser, die Löslichkeit derselben in Ammoniaksalzen und viele andere Eigenschaften zeigen die genaueste Uebereinstimmung dieser 7 Basen in chemischer Be-

Digitized by Google

ziehung; ob dieses auch für das Kadmiumoxyd der Fall ist, mag bis auf Weiteres dahingestellt bleiben.

Die Neutralisationsphänomene dieser 7 Basen zeigen ebenfalls eine völlige Uebereinstimmung, wie aus meinen Untersuchungen über das Verhalten derselben gegen Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Unterschwefelsäure, Aethylschwefelsäure, Essigsäure und Chlorsäure hervorgeht.

Zwar ist die Neutralisation dieser Basen mit derselben Säure von einer ungleich grossen Wärmeentwicklung begleitet, aber die Differenzen zwischen der Wärmeentwicklung, welche dieselbe Basis mit verschiedenen Säuren giebt, sind für alle Glieder der Reihe so genau dieselben, dass es hinreichend ist, die Neutralisationswärme einer Säure zu kennen, um aus derselben diejenige der anderen Säuren zu berechnen.

Nach meinen Versuchen beträgt die Neutralisationswärme für Schwefelsäure und die Hydrate der Magnesiareihe auf 1 Mol. Sulfat RSO_4 berechnet:

für	Mg	31220c
„	Mn	26480
„	Ni	26110
„	Co	24670
„	Fe	24920
„	Cd	23820
„	Zn	23410
„	Cu	18440.

Ferner zeigt sich, dass die Neutralisationswärme der Chlorwasserstoffsäure, der Salpetersäure, der Unterschwefelsäure und der Aethylschwefelsäure für dieselbe Basis innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler genau gleich gross ist, und zwar um 3560c geringer als diejenige der Schwefelsäure; während die Neutralisationswärme der Essigsäure sich um 5500c geringer als diejenige der Schwefelsäure ergiebt.

Der Unterschied in der beobachteten scheinbaren Neutralisationswärme dieser Basen kann einen zweifachen Ursprung haben; erstens aus einer Verschiedenheit der wahren Neutralisationswärme, d. h. derjenigen, welche resultiren würde, wenn die Basen vor der Neutralisation als wässrige Lösungen existirten, zweitens aus einer Verschiedenheit in der Lösungswärme der

Digitized by Google

Basen, d. h. derjenigen Wärmetönung, welche beim Lösen derselben in Wasser resultiren würde.

Die grosse Uebereinstimmung der Eigenschaften dieser Basen scheint zu Gunsten der Annahme zu sprechen, dass sämmtliche Basen der Magnesiareihe eine gleich grosse wahre Neutralisationswärme besitzen, und dass der Unterschied in der beobachteten, scheinbaren Neutralisationswärme aus einer verschiedenen Lösungswärme dieser Basen entspringt.

Diese Annahme hat nichts Befremdendes, nachdem wir oben gesehen haben, dass die Alkalien und die alkalischen Erden, ungeachtet ihrer sehr verschiedenen Moleculargewichte und der ebenfalls sehr verschiedenen Oxydationswärme der ihnen entsprechenden Metalle, dennoch dieselbe Neutralisationswärme besitzen, wenn sie als wässrige Lösungen verglichen werden.

Für die Alkalien und alkalischen Erden hat das sehr ungleiche Atomgewicht der Metalle, welches von 7 für Lithium bis 204 für Thallium variirt, durchaus keinen wahrnehmbaren Einfluss auf die Wärmetönung der Neutralisation der wässrigen Lösungen der entsprechenden Hydrate. Eben so wenig ist dieser Werth von der ungleichen Wärmetönung der Bildung der Hydrate aus Metall, Sauerstoff und Wasserstoff beeinflusst, welche von 208000^c für 2(Na, O, H) bis 113800^c für 2(Tl, O, H) variirt. Auch die Lösungswärme der Hydrate ist ohne irgend welchen Einfluss, obgleich sie von 24920^c für Kalium- bis -6310^c für Thalliumhydrat variirt. Erinnert man sich ferner, dass ausser den einfachen Basen (Lithium-, Natrium-, Kalium-, Thallium-, Baryum-, Strontium- und Calciumhydrat) auch die mehr zusammengesetzten Basen, wie Tetramethylammonium-, Triäthylsulfin- und Platodiamminhydrat, die mit jenen eine ähnliche Constitution besitzen, in wässriger Lösung genau dieselbe Neutralisationswärme besitzen wie jene, so kann man wohl kaum daran zweifeln, dass es die gleiche Constitution der wässrigen Lösungen dieser Basen ist, welche die gleiche Neutralisationswärme begründet.

Da nun die Basen der Magnesiareihe in allen ihren Eigenschaften sich weit näher an einander anschliessen, als es mit den Alkalien und den alkalischen Erden der Fall ist, oder auch mit Kali und Natron, so kann es wohl kaum als gewagt erscheinen,

Digitized by Google

die Ansicht auszusprechen, dass die wahre Neutralisationswärme der Basen der Magnesiareihe gleich gross und die ungleiche Lösungswärme derselben die Ursache der Verschiedenheit ihrer scheinbaren Neutralisationswärme ist.

Unter dieser Annahme ist aber die Frage zu beantworten: Wie gross ist die wahre Neutralisationswärme der Basen der Magnesiareihe, d. h. wenn die Basen als wässrige Lösungen existiren?

Für die Beantwortung dieser Frage ist das Verhalten der Magnesia von besonderer Bedeutung; denn während Magnesia selbstverständlich als Typus der übrigen Basen dienen kann, schliesst sie sich selbst den alkalischen Erden so nahe an wie nur möglich, und wird oft als denselben angehörend betrachtet. Magnesium, Calcium, Strontium und Baryum schliessen sich eben so genau an einander wie Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium; es sind z. B. die Atomgewichtszahlen der beiden Reihen

24 — 40 — 87,6 — 137
23 — 39 — 85,5 — 133.

Die Differenz zwischen den Gliedern jeder Gruppe beträgt 1, 3 und 3 mal 16. Ebenso wie das Natrium sich in einzelnen Richtungen etwas von den übrigen Gliedern der Alkalien trennt, z. B. in der Zusammensetzung und Krystallform gewisser Salze, so ist es auch der Fall mit dem Magnesium. Das Calcium bildet in der That das Uebergangsglied zwischen dem Baryum und Strontium einerseits und dem Magnesium andererseits, indem es sich als Aragonit und Kalkspath den beiden Gruppen anschliesst. Auch ändern sich die Eigenschaften dieser vier Basen in dem Sinne der Atomgewichtszahlen. Das Barythydrat ist in Wasser leichter löslich als das Strontianhydrat, dieses leichter als das Kalkhydrat, während das Magnesiahydrat fast unlöslich ist. Ebenso ändert sich die Löslichkeit der Sulfhydrate dieser 4 Basen; die Analogie ist aber hier noch grösser, indem auch das Magnesiumsulfhydrat in Wasser löslich ist (vgl. S. 266).

Ferner ändert sich die Lösungswärme dieser Basen mit dem Moleculargewicht, sie beträgt für BaO_2H_2 nach Herrn Berthelot 10260°, für SrO_2H_2 9640°, für CaO_2H_2 3000°, und würde dem-

Digitized by Google

nach für $Mg O_2 H_2$ wahrscheinlich Null oder schwach negativ sein. Dieses stimmt auch ganz mit der scheinbaren Neutralisationswärme des Magnesiahydrats überein; dieselbe ist nämlich nach meinen Untersuchungen für Schwefelsäure 31220^c, für Chlorwasserstoffsäure 27690^c, und demnach genau so gross wie die wahre Neutralisationswärme der Alkalien und alkalischen Erden, d. h. wie die Wärmetönung bei der Neutralisation wässriger Lösungen derselben. Nach dem Gesagten möchte es wohl völlig berechtigt sein, anzunehmen, dass das Magnesiahydrat in wässriger Lösung dieselbe Neutralisationswärme zeigen würde wie die alkalischen Erden, und dass also die Lösungswärme des Magnesiahydrats gleich Null, oder wenigstens so klein sein würde, dass sie für den Versuch unmerkbar wird. Die Lösungswärme der 4 alkalischen Erden wird dann für Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium 10260, 9640, 3000^c und 0; sie ändert sich in demselben Sinne wie die Affinität dieser Hydrate zum Wasser. Ganz dieselbe Erscheinung beobachten wir in der Reihe der Alkalien, denn während die Lösungswärme des Hydrats für Kalium und Natrium 24920 und 19560^c (Berthelot) beträgt, ist sie nach meinen Untersuchungen negativ für Thallium, nämlich —6310^c.

Aus dem Bisherigen geht zweifellos hervor, dass die wahre Neutralisationswärme des Magnesiahydrats gleich derjenigen der Alkalien und alkalischen Erden ist, und dass die Lösungswärme des Magnesiahydrats gleich Null gesetzt werden kann.

Die grosse Aehnlichkeit der Basen der Magnesiareihe macht es nun im höchsten Grade wahrscheinlich, dass sie alle dieselbe wahre Neutralisationswärme besitzen, und dass der Unterschied in der scheinbaren Neutralisationswärme durch die ungleich grosse Lösungswärme der Basen verursacht ist. Da wir ferner nach dem oben Entwickelten dem Magnesiahydrat dieselbe wahre Neutralisationswärme wie den alkalischen Erden beilegen müssen, so kommen wir zu dem Schluss, dass die wahre Neutralisationswärme der Basen der Magnesiareihe, d. h. die Wärmetönung bei der Neutralisation der wässrigen Lösungen derselben, dieselbe ist wie diejenige der Alkalien und der alkalischen Erden, und dass die Lösungswärme der

Digitized by Google

Basen der Magnesiareihe den folgenden abgerundeten Werthen entspricht:

für	Mg		0^c
„	Mn	—	4800
„	Ni	—	5100
„	Co	—	6600
„	Fe	—	6300
„	(Cd	—	7400)
„	Zn	—	7800
„	Cu	—	12800.

Die Lösungswärme dieser Basen ist demnach negativ, wie ich sie auch für Thalliumoxydulhydrat durch den Versuch gefunden habe, nämlich $2(TlOH, Aq) = -6310^c$, während sie für die alkalischen Erden und die Alkalien positiv wird, nämlich für Ca, Sr und Ba beziehungsweise 3000, 9640 und 10260^c, und für äquivalente Mengen Natron- und Kalihydrat 19560 und 24920^c.

Eine weitere Stütze für die oben aufgestellte Hypothese werden die jetzt zu besprechenden Phänomene enthalten.

8. Neutralisationswärme und Lösungswärme einiger unlöslicher oder schwer löslicher Salze.

Während die Neutralisationswärme des Baryt-, Strontian- und Kalkhydrats in wässriger Lösung für Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und andere, leicht lösliche Salze bildende Säuren gleich derjenigen der Alkalien ist, tritt bei der Neutralisation mit Schwefelsäure ein Unterschied hervor. Die beobachtete Wärmetönung ist für Baryt in diesem Falle die Summe der Neutralisationswärme und der Präcipitationswärme des Baryumsulfats. Während die Neutralisationswärme der Alkalien für Schwefelsäure im Mittel 31300^c beträgt, ist die scheinbare Neutralisationswärme des Barythydrats 36900^c oder um 5600 grösser. Dass dieser Werth der Präcipitationswärme des Baryumsulfats entspricht, und

Digitized by Google

dass die Lösungswärme desselben demnach — 5600° ist, unterliegt wohl keinem Zweifel; denn es ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, dass die wahre Neutralisationswärme des Barythydrats für Schwefelsäure eine andere als diejenige der Alkalien sein sollte, wenn die Neutralisationswärme desselben für die übrigen Säuren derjenigen der Alkalien gleich ist (vergl. Seite 332).

Meine Versuche über die doppelte Zersetzung von Chlorbaryum und Sulfaten der Magnesiareihe, Seite 346, zeigen, dass die Wärmetönung dieses Processes von 5500° bis 5690° variirt, d. h. sie ist gleich der oben besprochenen Grösse 5600°, und der Grund ist einfach der, dass bei der doppelten Zersetzung ohne Niederschlag keine Wärmetönung eintreten würde, wegen der Compensation der auftretenden 4 Neutralisationswärmemengen; die beobachtete Wärmetönung ist demnach durch die Ausscheidung des Baryumsulfats hervorgerufen und ist dessen Präcipitationswärme; es darf also wohl als entschieden betrachtet werden, dass die Lösungswärme des Baryumsulfats etwa —5600° beträgt.

Bei der Neutralisation einer wässrigen Lösung des Strontianhydrats durch Schwefelsäure wird die Wärmetönung ein wenig geringer als diejenige der Alkalien, ungeachtet sich ein Niederschlag von Sulfat bildet; daraus folgt, dass die Präcipitationswärme des Strontiumsulfats entweder Null oder schwach negativ ist. In der That zeigt sich bei der Zersetzung wässriger Lösungen von Natriumsulfat mit Strontium- und Calciumchlorid eine negative Wärmetönung von 300 bis 400° (vergl. S. 331). Die Versuche mit Chlorcalcium und Natriumsulfat sind aber in dieser Beziehung entscheidend; denn die Flüssigkeit bleibt klar, und erst nach etwa 2 Minuten beginnt die Ausscheidung des schwefelsauren Kalkes, ohne dass es möglich ist, irgend eine Aenderung der Temperatur wahrzunehmen, obgleich etwa $^3/_4$ der ganzen Menge des Sulfats auskrystallisirt. Nach diesem direkten Versuche ist man gewiss berechtigt, die Lösungswärme des Niederschlages $CaSO_4 + 2H_2O$ gleich Null zu setzen. Dass es sich mit dem Strontiumsulfat in ähnlicher Art verhält, bedarf wohl keiner weiteren Erörterung, und man kann demnach auch die Lösungswärme des $SrSO_4$ gleich Null setzen. Die Lösungswärme des wasserfreien Calciumsulfats ist selbstver-

Digitized by Google

ständlich bedeutend grösser; Hess fand dafür + 2960°, und für wasserfreies Magnesiumsulfat habe ich 20280° gefunden.

Die wasserfreien Sulfate der alkalischen Erden besitzen demnach folgende Lösungswärme:

$$(\mathrm{Ba\,SO^4, Aq}) = -\ 5580^c$$
$$(\mathrm{Sr\,SO^4, Aq}) = -\ \ 0$$
$$(\mathrm{Ca\,SO^4, Aq}) = +\ 2960$$
$$(\mathrm{MgSO^4, Aq}) = +20280.$$

Die Sulfate verhalten sich gerade wie die entsprechenden Basen, denn in jeder Gruppe dieser Körper steigt die Lösungswärme unter gleichen Umständen mit der Löslichkeit der Verbindung. —

Ich habe oben gezeigt, dass das Thalliumoxydulhydrat in wässriger Lösung sich bezüglich seiner Neutralisationswärme ganz den Alkalien anschliesst, obgleich das Metall eine bedeutend geringere Oxydationswärme und das Hydrat eine bedeutend geringere Affinität zum Wasser zeigen als die Alkalimetalle und ihre Hydrate. Nun aber bildet sich bei der Neutralisation von Thalliumoxydulhydrat mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure ein Niederschlag, wenn die Lösungen nicht sehr verdünnt sind, während dieses bei der Neutralisation der Alkalien nicht der Fall ist. Somit war zu erwarten, dass sich in diesem Falle ein Unterschied in der scheinbaren Neutralisationswärme herausstellen würde.

In der That zeigen meine Untersuchungen über das Thallium (vergl. die Specialuntersuchung im 3. Bande), dass die scheinbare Neutralisationswärme für ein Molecül TlOH in wässriger Lösung bei

Chlorwasserstoffsäure	23860°
Bromwasserstoffsäure	27510
Jodwasserstoffsäure	31610

beträgt, wenn die Verbindung sich vollständig aus der Lösung niederschlägt, während die Neutralisationswärme für 1 Mol. der Alkalien und der genannten Säuren nur 13750° ergiebt. Sollte diese bedeutende Differenz allein aus der Präcipitationswärme der Haloidverbindungen entspringen können?

Digitized by Google

Ich wandte zur Beantwortung dieser Frage meine Aufmerksamkeit auf das Thalliumchlorür, welches nicht schwerer löslich ist, als dass man durch besonders genau durchgeführte Versuche seine Lösungs- oder Präcipitationswärme bestimmen kann. Aus 10 genau controlirten Versuchen (vergl. l. c.) erhielt ich für die Lösungswärme eines Molecüls Thalliumchlorür

$$(TlCl, Aq) = -10100_c.$$

Die Präcipitationswärme des Thalliumchlorürs ist nun aber derselbe Werth mit entgegengesetztem Vorzeichen oder $+ 10100^c$, und um diesen Werth muss die scheinbare Neutralisationswärme des Thalliumchlorürs bei völliger Präcipitation die wahre Neutralisationswärme überschreiten. Nun ist

$$23860^c - 10100^c = 13760^c$$

d. h. die wahre Neutralisationswärme des Thalliumoxyduls, auf Chlorwasserstoffsäure bezogen, ist genau dieselbe wie diejenige der Alkalien (13750^c), und also die scheinbare Neutralisationswärme desselben um die Präcipitationswärme des Thalliumchlorürs (10100^c) grösser als jene.

Nachdem ich dieses höchst interessante Resultat gefunden hatte, wurde es sehr wahrscheinlich, dass auch die wahre Neutralisationswärme des Thalliumoxydulhydrats für Brom- und Jodwasserstoffsäure derjenigen der Alkalien gleich sei, d. h. gleich 13750^c, und dass auch die Präcipitationswärme des Thalliumbromürs und -jodürs gleich der Differenz zwischen der scheinbaren Neutralisationswärmemengen und 13750^c sei. Leider ist das Thalliumbromür, ebenso wie das Jodür, so schwer löslich, dass sich die Präcipitationswärme nicht direkt messen lässt. Ich musste deshalb auf anderem Wege die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme bestätigen, und wählte hierzu die Haloidverbindungen des Bleies.

Aus meinen Untersuchungen über das Blei (vergl. die Specialuntersuchung im 3. Bande) geht hervor, dass die scheinbare Neutralisationswärme des Bleioxyds bei völlständiger Präcipitation der entstehenden Haloidverbindungen für je 2 Aequivalente

Chlorwasserstoffsäure	22190^c
Bromwasserstoffsäure	25750
Jodwasserstoffsäure	31990

Digitized by Google

beträgt. Hier ist ein ähnliches Wachsen der scheinbaren Neutralisationswärme wie beim Thalliumoxydul. Durch direkte Versuche habe ich nun die **Lösungswärme** für **Chlor-** und **Brombleí** gemessen und folgende Werthe gefunden (vergl. l. c.)

$$(PbCl^2, Aq) = -\ 6800^c$$
$$(PbBr^2, Aq) = -10040;$$

für Jodblei liess sich der Werth wegen der Schwerlöslichkeit desselben nicht bestimmen. Werden diese Werthe zu den obigen addirt, dann resultirt diejenige Wärmemenge, welche bei der Lösung von Bleioxyd in stark verdünnter Chlor- und Bromwasserstoffsäure entbunden wird, nämlich beziehungsweise 15390^c und 15710^c. Die Wärmetönung wird dieselbe für Chlor- und Bromwasserstoffsäure und demnach auch die **wahre Neutralisationswärme** des **Bleioxyds** für diese beiden Säuren.

Es ist nun sehr wahrscheinlich, dass die wahre Neutralisationswärme für Jodwasserstoffsäure dieselbe sein wird wie für die beiden anderen Säuren, und die Lösungswärme des Bleijodids wird alsdann $-(31990 - 15550^c)$, d. h.

$$(PbJ^2, Aq) = -16440^c.$$

Die gewonnenen Resultate lassen sich nun auf die entsprechenden Thalliumverbindungen anwenden. Denn nachdem es sich gezeigt hat, dass die Ursache der Differenz zwischen der scheinbaren Neutralisationswärme der drei Wasserstoffsäuren in der ungleich grossen Lösungswärme der Haloidverbindungen zu suchen ist, so folgt die Lösungswärme für Brom- und Jodthallium, oder

$$(TlCl, Aq) = -10100^c$$
$$(TlBr, Aq) = -13750$$
$$(TlJ, Aq) = -17850,$$

indem die wahre Neutralisationswärme als gleich gross für diese Säuren zu betrachten ist, und zwar gleich derjenigen bei der Neutralisation der Alkalien.

Besonders zu beachten ist, dass die Haloidverbindungen des Thalliums und des Bleies dasselbe Phänomen zeigen wie die Hydrate der alkalischen Erden und die Sulfate derselben, nämlich, dass die **Lösungswärme in jeder Gruppe mit der Löslichkeit der Verbindung gleichzeitig wächst**

Digitized by Google

(d. h. negativ kleiner wird), denn es wäre wohl möglich, dass eben die grosse Präcipitationswärme der Haloidverbindung eine wesentliche Ursache ihrer Schwerlöslichkeit ist. Man wird in dieser Annahme dadurch bestärkt, dass ganz ähnliche Phänomene sich bei Quecksilber und Silber wiederfinden, und wollte man für das Silberoxyd die wahre Neutralisationswärme für Salpetersäure und für die Wasserstoffsäuren gleich hoch setzen, so würde man für die Lösungswärme dieser Verbindungen folgende Werthe erhalten:

$$(AgCl, Aq) = -15850^c$$
$$(AgBr, Aq) = -20110$$
$$(AgJ, Aq) = -26420,$$

Werthe, die wohl mit der grossen Unlöslichkeit dieser Verbindungen im Einklang stehen möchten.

---

9. Rückblick.

In wenigen Worten lassen sich die Resultate der Untersuchung über die Neutralisationserscheinungen der Basen in folgender Weise zusammenstellen.

Während die Neutralisationswärme der Alkalien und alkalischen Erden grosse Verschiedenheit zeigt, wenn man diese Körper als Anhydride oder als Hydrate in Säuren löst, verschwinden alle Ungleichheiten, wenn man die Neutralisationswärme der wässrigen Lösungen derselben untersucht und wenn die resultirenden Verbindungen als Lösungen zurückbleiben. In diesem Falle ist die Wärmetönung bei der Neutralisation von 2 Aequivalenten Basis für Chlorwasserstoffsäure 27500[c] und für Schwefelsäure 31300[c]; diese Werthe sind die wahre Neutralisationswärme der besprochenen Basen.

Ganz dieselbe Neutralisationswärme zeigen die sich dem Kalihydrat anschliessenden zusammengesetzten Basen: Tetramethylammoniumhydrat, Triäthylsulfinhydrat und Platodiamminhydrat.

Dagegen ist die Neutralisationswärme des Ammoniaks bedeutend geringer als diejenige der Alkalien, für Schwefelsäure 28150[c] und für Chlorwasserstoffsäure 24540[c].

Digitized by Google

Die Neutralisationswärme des Ammoniaks ändert sich nur wenig, wenn ins Molecül desselben anstatt ein oder zwei Atome Wasserstoff Alkoholradicale der Reihe C_nH_{2n+1} substituirt werden, woraus man wohl schliessen darf, dass diese Alkoholradicale etwa denselben Charakter wie H besitzen, und dass demnach eine Differenz von $n.CH_2$ den Charakter der Verbindungen nicht wesentlich ändert. Auffallend ist aber die bedeutende Erniedrigung der Neutralisationswärme, welche durch Substitution aller drei Wasserstoffatome durch Alkoholradicale bewirkt wird.

Die aromatischen Amine zeigen dagegen eine bedeutend geringere Neutralisationswärme als Ammoniak; für 2 Mol. Anilin und Toluidin beträgt sie für Chlorwasserstoff 15360^c. Die Ursache findet sich in dem Auftreten des negativen Radicals C_6H_5, welches den basischen Charakter des Ammoniaks abstumpft.

Das Hydroxylamin zeigt ebenfalls die Wirkung der Substitution eines negativen Radicals, HO, an Stelle des Wasserstoffs im Ammoniak, denn die Neutralisationswärme des Hydroxylamins beträgt für Chlorwasserstoffsäure nur 18520^c.

Die quaternären organischen Basen mit sauerstoffhaltigen Radicalen zeigen ein ähnliches Verhalten, auch hier wird die Neutralisationswärme des Typus herabgedrückt; beispielsweise zeigt Methylchininhydrat eine Neutralisationswärme von etwa 21680^c für Chlorwasserstoffsäure, während dem Tetramethylammoniumhydrat 27500^c entspricht. Weit grösser wird der Unterschied, wenn die sauerstoffhaltigen Radicale wahre Säureradicale sind, wie es in den Amiden der Fall ist; für den Harnstoff ist der basische Charakter fast ganz verschwunden; die Neutralisationswärme ist nur 170^c pro Molecül.

Die in Wasser löslichen Basen theilen sich demnach in zwei Gruppen:

1) die Gruppe der Hydrate, repräsentirt durch Kalihydrat,
2) diejenige der Anhydride, repräsentirt durch Ammoniak;

die typische Neutralisationswärme der ersten Gruppe ist für 1 Mol. normales Sulfat 31350^c, diejenige der zweiten Gruppe 28200^c bei etwa 18^0.

Zur ersten Gruppe gehören die Alkalien incl. Thalliumoxydul-

Digitized by Google

hydrat, die alkalischen Erden, die Ammoniumbasen der fetten Alkoholradicale, das Triäthylsulfinhydrat, das Platodiamminhydrat und wahrscheinlich viele andere, deren Radical keine negativen Partikel enthält.

Zur zweiten Gruppe gehören Ammoniak und die substituirten Ammoniake der fetten Alkoholradicale und wahrscheinlich auch anderer Radicale, deren Charakter dem Wasserstoff analog ist.

Wenn sauerstoffhaltige oder andere negative Radicale in dem Molecül der Basis auftreten, dann wird die typische Neutralisationswärme dadurch vermindert. Dieses ist der Fall beim Methylchininhydrat und wahrscheinlich bei anderen quaternären sauerstoffhaltigen Basen; ebenfalls beim Hydroxylamin, beim Triäthylstibinoxyd, bei den aromatischen Aminen und den Amiden; bei den letztgenannten ist die typische Neutralisationswärme gleichzeitig mit dem basischen Charakter fast ganz verschwunden. —

Für die in Wasser unlöslichen Basen lässt sich nur die scheinbare Neutralisationswärme direkt messen, sie ist die Summe der wahren Neutralisationswärme und der Lösungswärme der Base.

Die Analogien führen zu dem Schluss, dass für die Basen der Magnesiareihe, RO_2H_2, wo R durch Mg, Mn, Fe, Ni, Co, Zn und Cu vertreten ist, die wahre Neutralisationswärme gleich derjenigen der alkalischen Erden ist, und dass die Lösungswärme dieser Basen

für	Mg	=	0c
„	Mn	=	— 4800
„	Ni	=	— 5100
„	Co	=	— 6600
„	Fe	=	— 6300
„	Zn	=	— 7800
„	Cu	=	— 12800

beträgt; d. h. durchgehend negativ, ebenso wie die Lösungswärme für 2TlOH, die ich gleich — 6300c gefunden habe.

Während die wahre Neutralisationswärme der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure für die Alkalien, die alkalischen Erden, die Magnesiabasen, die Ammoniake u. s. w. sich als für jede Gruppe

Digitized by Google

gleich gross herausstellt, ist die scheinbare Neutralisationswärme höchst verschieden für diese 3 Säuren, wenn die Basis eine unlösliche Haloidverbindung bildet; sie wird dann am kleinsten für die Chlor-, am grössten für die Jodverbindungen; dieses ist z. B. der Fall bei der Neutralisation dieser Säuren durch PbO, Tl_2O, Ag_2O, Hg_2O, Cu_2O und Au_2O, Oxyde, die alle nur eine geringe Affinität zum Wasser besitzen.

Meine Untersuchungen über die Lösungswärme der Blei- und Thalliumhaloidverbindungen zeigen, dass die Differenz in der scheinbaren Neutralisationswärme der drei Wasserstoffsäuren, wenigstens für diese beiden Metalle, aus der ungleich grossen Lösungswärme der Haloidverbindungen entspringt; gefunden wurde

$$(TlCl, Aq) = -10100^c$$
$$(PbCl^2, Aq) = -6800$$
$$(PbBr^2, Aq) = -10040.$$

Die scheinbare Neutralisationswärme ist nämlich die Differenz zwischen der wahren Neutralisationswärme und der Lösungswärme der entstandenen Verbindung; wird deshalb die gefundene Lösungswärme der scheinbaren Neutralisationswärme hinzuaddirt, dann erhält man die wahre Neutralisationswärme, d. h. diejenige, welche beobachtet werden würde, wenn die Lösungen so stark verdünnt wären, dass kein Niederschlag entsteht. So findet man, dass die wahre Neutralisationswärme für Chlor- und Bromwasserstoffsäure und Bleioxyd gleich gross ist, und dass die wahre Neutralisationswärme des Thalliums auch für die Wasserstoffsäuren gleich derjenigen der Alkalien ist.

Eine Verfolgung dieser Gedanken führt demnach zur Bestimmung der Lösungswärme unlöslicher Verbindungen, und wenigstens annähernd wird man dann beispielsweise für die Haloidverbindungen des Thalliums, des Bleis und des Silbers die folgende Lösungswärme erhalten:

TlCl	— 10100^c
TlBr	— 13750
TlJ	— 17850
$PbCl^2$	— 6800
$PbBr^2$	— 10040

Digitized by Google

PbJ^2	— 16440°
AgCl	— 15850
AgBr	— 20100
AgJ	— 26420.

In einem späteren Abschnitte werde ich auf diese Werthe zurückkommen. Eine ähnliche Betrachtung führt zur Bestimmung der Lösungswärme der unlöslichen Sulfate, z. B.

$BaSO_4$	— 5600°
$SrSO_4$	— 300

indem die wahre Neutralisationswärme der alkalischen Erden derjenigen der Alkalien gleich sein muss.

Die vorliegende Untersuchung führt zu dem Schluss, dass viele scheinbare Unregelmässigkeiten in der Wärmetönung, welche beobachtet werden, wenn die bei der Wechselwirkung der Säuren und Basen reagirenden und resultirenden Körper nicht alle löslich sind, verschwinden würden, wenn alle Körper sowohl vor als nach der Reaction als wässrige Lösungen auftreten könnten; und dass die wässrigen Lösungen der Körper dieselben in einem Zustande enthalten, der ebenso wie der gasförmige Zustand die physikalischen Eigenschaften der Körper in der einfachsten Art erkennen lässt und eine unmittelbare Vergleichung derselben gestattet.

Berichtigungen.

Seite 13, Zeile 1: die l. der.
" 21, " 9: t^r l. t_c.
" 25, " 2: in wässriger Lösung l. wässrige Lösungen.
" 26, " 23: meiner Arbeit l. eines Auszuges meiner Arbeit in den Ber. d. chem. Gesellsch.
" 44, No. 104: 9,033 l. 0,933.
" 45, Zeile 10: Tafeln l. Tabellen.
" 47, " 2: $C_4H_6O_6 + H_2O$ l. $C_4H_6O_6 + nH_2O$.
" 51, Columne n: 200, 20, 50, 100 l. 20, 50, 100, 200.
" 52, Zeile 10: Tafeln l. Tabellen.
" 56, " 10: 3627 l. 3672.
" 75, " 25: 6.0 l. 5.9.
" 77, " 25: vortlezten l. vorletzten.
" 80, " 18: entspricht l. enthält.
" 66, " 3: 254 l. 264.

Digitized by Google

Verlag von **Joh. Ambr. Barth** in Leipzig.

Wissenschaftliche Abhandlungen

von

H. Helmholtz.

Erster Band.

gr. 8. VIII u. 944 Seiten mit 3 lith. Tafeln u. Portrait. 1882.

Preis ℳ 20.—

Wiederabdruck in verschiedenen Zeitschriften und kleineren selbstständigen Schriften veröffentlichter Arbeiten. — Der I. Band enthält die Abhandlungen: Zur Lehre von der Energie — Hydrodynamik — Schallbewegung — Elektrodynamik — Galvanismus.

Spezielles Inhaltsverzeichniss wird auf Wunsch gratis übersandt.

Der II. Band soll im Jahre 1883 vollendet sein und wird die Abhandlungen optischen und physiologischen Inhalts bringen.

Gesammelte Abhandlungen

von

G. Kirchhoff.

gr. 8. VIII u. 648 Seiten mit 2 lith. Tafeln u. Portrait. 1882.

Preis ℳ 15.—

Specielles Inhaltsverzeichniss wird auf Wunsch gratis übersandt.

Van der Waals,

Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes.

Uebersetzt und mit Zusätzen versehen

von

W. Roth.

176 Seiten. 8. Mit 2 Tafeln. 1881. Preis ℳ 4.—

Diese unter Mitwirkung des Verfassers bearbeitete Uebersetzung enthält auch die seit dem Erscheinen der Originalausgabe (Leiden 1873) vom Autor durch die königl. niederl. Akad. d. W. veröffentlichten Nachträge (1880), ausserdem sind die einschlägigen Arbeiten anderer Autoren berücksichtigt.

Durch die Uebersetzung des obigen Werks hat Herrn Roth den deutschen Physikern gewiss einen Dienst erwiesen. Das Buch enthält eine Fülle von anregenden Gedanken, die zu weiterer Ausführung Anlass geben werden. — Verf. ist bemüht das Nichtvorhandensein eines prinzipiellen Unterschieds zwischen flüssigen und gasförmigen Zustand nachzuweisen . . . **Allg. Deutsche Lit.-Zeitg.** 1881. Nr. 5. (Ref. Neesen.)

Eine weitere ausführliche Besprechung im „Naturforscher“ 1882. Nr. 6.

Digitized by Google

Julius

Verlag von **Joh. Ambr. Barth** in Leipzig.

Rechentafeln zur quantitativen chemischen Analyse

von

R. Kohlmann u. Dr. **F. Frerichs.**

212 Seiten. Lex.-8. 1882. Preis broch. ℳ 3.—, geb. ℳ 4.—

Durch diese Rechentafeln werden die bei jeder quantitativen chemischen Analyse vorkommenden, oft sehr zeitraubenden, manchmal auch Fehler verursachenden Rechenoperationen ganz entbehrlich gemacht; das Buch ist daher ein eminent praktisches Hilfsmittel für alle Chemiker. Es kann in diesen Tafeln für jede von Milligramm zu Milligramm steigende, zwischen 1 Gramm und 1 Kilo liegende Menge von 90 am häufigsten vorkommenden Verbindungen das Gewicht ihrer Bestandtheile ohne Rechnung direkt abgelesen werden. In kurzer Zeit hat sich das Buch bereits in vielen chemischen Laboratorien, in Fabriken und Apotheken eingebürgert und wird bald als unentbehrlich anerkannt sein.

Journal für praktische Chemie.

Neue Folge.

Herausgegeben von **H. Kolbe** und **E. v. Meyer.**

Jährlich 2 Bände in 22 Nummern. Preis ℳ 22.—

Neuere Separatabdrücke aus „Journal für praktische Chemie“:

Hüfner, G., Quantitative Spektralanalyse und ein neues Spektrophotometer. Mit 1 Tafel. 1878. ℳ 1.—

Kolbe, H., Zur Entwicklungsgeschichte der modernen Chemie. 1881. ℳ 1.60.

Rau, A., Die Lehre von der chemischen Valenz und ihr Verhältniss zur electro-chemischen Theorie. 1879. ℳ 0,60.

Nencki, M., Beiträge zur Biologie der Spaltpilze. Mit 2 Tafeln. 1880. ℳ 1.50.

Annalen der Physik und Chemie. Neue Folge.

Unter Mitwirkung der physikal. Gesellschaft in Berlin u. insbes. des Hrn. H. Helmholtz herausgeg. von **G. Wiedemann.**
Jährlich 3 Bände in 12 Heften, mit vielen Tafeln. ℳ 31.—

Beiblätter zu den Annalen der Physik u. Chemie,

begründet von J. C. Poggendorff, herausgegeben von **G.** u. **E. Wiedemann.** Jährlich ein Band von ca. 900 Seiten, in 12 Heften. ℳ 16.—

Referate über die gesammte in- und ausländische physikalische Literatur enthaltend.

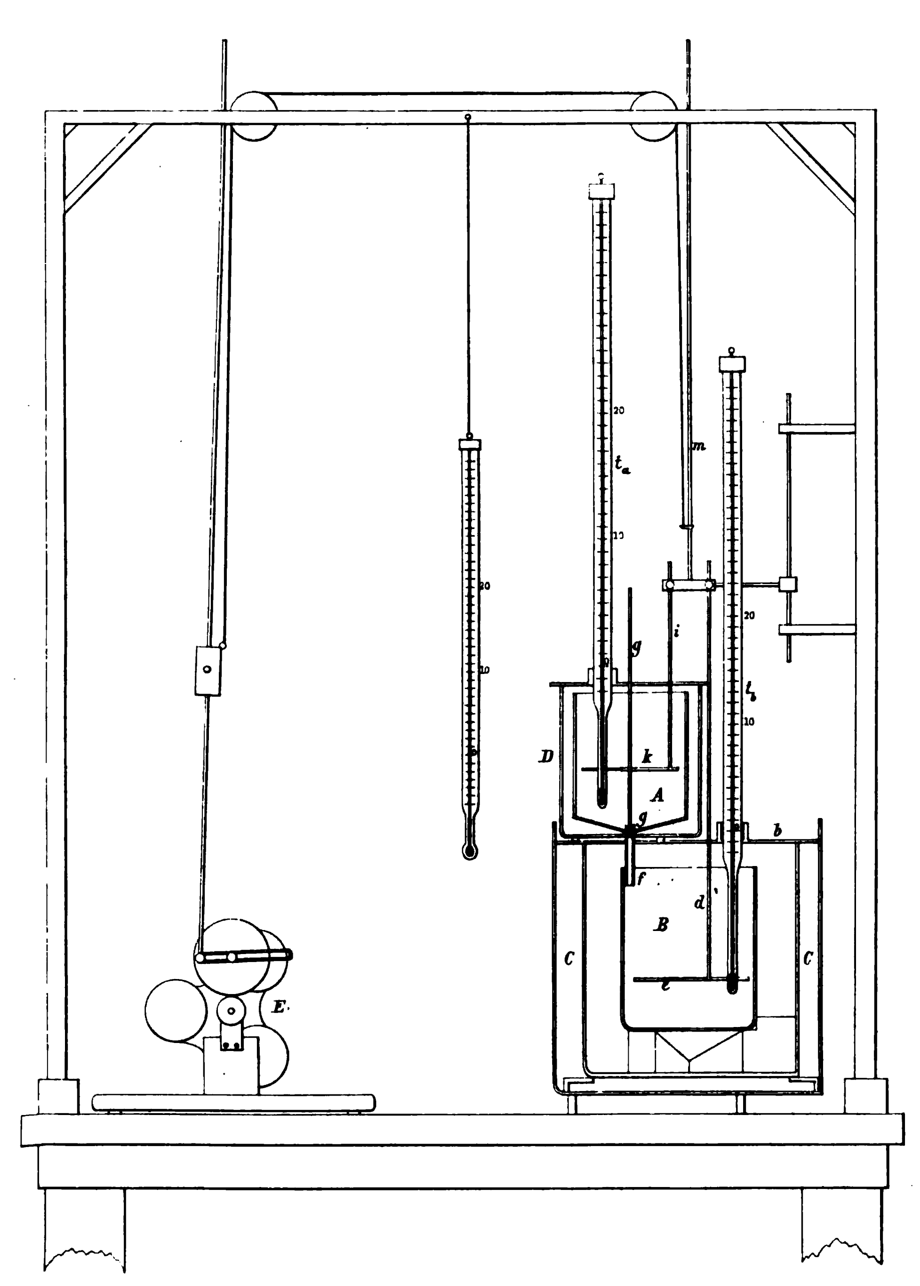
Unter der Presse:

J. A. Groshans,

Ein neues Gesetz, analog dem Gesetz von Avogadro.

Circa 100 Seiten. gr. 8.

Digitized by Google



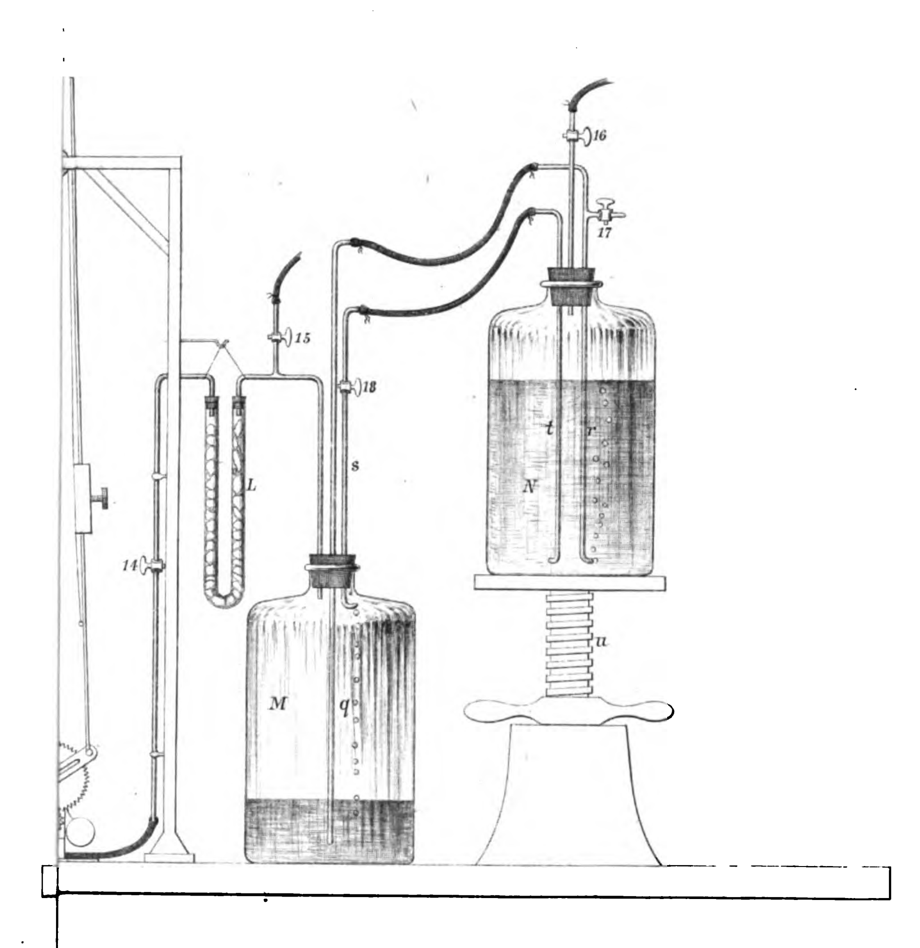
Das Mischungscalorimeter.

Lith. Anst. v. C. Kirst. Leipzig

Digitized by Google

Digitized by Google

Taf. II.

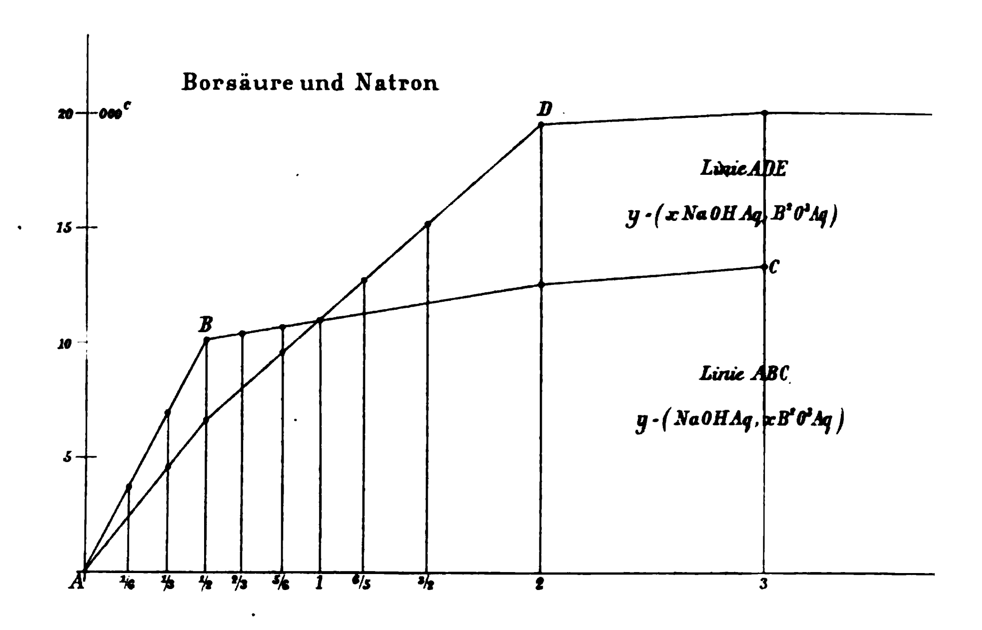


Lith. Anst. v. C. Kirst, Leipzig.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google



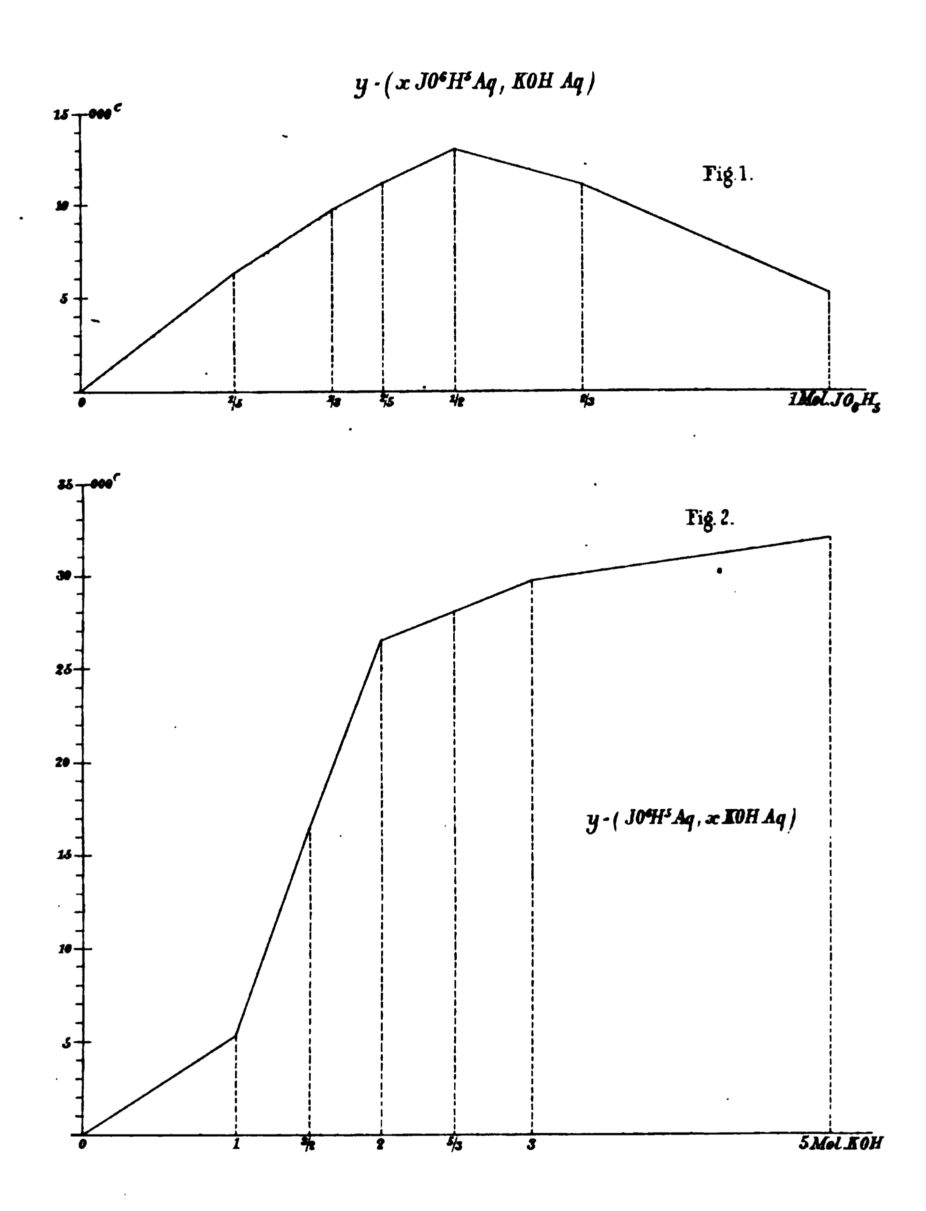
Kieselsäure und Natron

8 — 000c
7
6
5
4
3
2
1
C
D
B
Linie ADE
y = (x NaOH Aq, SiO² Aq)
Linie ABC
y = (NaOH Aq, x SiO² Aq)
A
1/4
1/3
1/2
2/3
3/4
1
4/3
3/2
2
3

Digitized by Google

Taf. V.

Ueberjodsäure und Kalihydrat



OCT 16 1916

Digitized by Google

Digitized by Google


UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 06816 5177

Medical Library



Digitized by Google

